Доклады Академии Наук СССР 1934
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

МАТЕМАТИКА

А. Г. МАЙЕР и Е. А. ЛЕОНТОВИЧ

ОБ ОДНОМ НЕРАВЕНСТВЕ, СВЯЗАННОМ С ИНТЕГРАЛОМ ФУРЬЕ

(*Представлено академиком Л. И. Мандельштамом 2 XI 1934*)

Задача установления неравенства, исследуемого в настоящей заметке, поставлена акад. Л. И. Мандельштамом. Эта задача, относящаяся к теории интегралов Фурье, может иметь интерес, например, для оптики или радиофизики.

Пусть $f(t)$ действительная функция, такая, что $t^2 f(t)$, $f'(t)$ — абсолютно интегрируемы и для всех значений t (от $-\infty$ до $+\infty$) удовлетворяют условиям Дирихле, а $tf(t)$, $f'(t)$ — квадратично интегрируемы.* Пусть

$$A(u)=\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} f(t)\cos ut\,dt, \qquad B(u)=\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} f(t)\sin ut\,dt$$

и, следовательно, по теореме Фурье:

$$f(t)=\int_{0}^{+\infty}[A(u)\cos ut+B(u)\sin ut]\,du.$$

Требуется найти, при условии

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f^2(t)\,dt=1,$$

наибольшее μ, для которого

$$K=K_1\cdot K_2=\int_{-\infty}^{+\infty}(t-t_0)^2 f^2(t)\,dt\cdot\int_{0}^{\infty}(u-u_0)^2[A^2(u)+B^2(u)]\,du\geqslant\mu. \qquad [I]$$

каковы бы ни были t_0, u_0 и $f(t)$.

Замена переменных $t-t_0=z$ показывает, что без ограничения общности можно считать $t_0=0$.

Из определения $A(u)$ и $B(u)$ следует, что

$$A'(0)=B(0)=0.$$

По теореме Рэлея (1) вместо условия нормировки и выражения [I] для K имеем:

$$\int_{0}^{\infty}[A^1(u)+B^2(u)]=\frac{1}{\pi},$$

$$K=\pi\int_{0}^{\infty}[A'^2(u)+B'^2(u)]\,du\cdot\int_{0}^{\infty}(u-u_0)^2[A^2(u)+B^2(u)]\,du. \qquad [I']$$

Если $u_0=0$, то по лемме Шварца

$$K\geqslant\frac{1}{4\pi}.**$$

* Эти условия являются достаточными; вопрос о необходимости этих условий здесь не рассматривается.

** Если $\int_{-\infty}^{+} f(t)\,dt=A(0)=0$, то эта оценка остается в силе и при $u_0\neq 0$.

Если же $u_0 \neq 0$, то K может быть меньше $\frac{1}{4\pi}$, как показывает пример

$$u_0 = 1, \quad B(u) \equiv 0, \quad A(u) = \frac{\sqrt{2}}{\pi} e^{-\frac{u^2}{2\pi}},$$

$$K = \frac{\pi - 2}{4\pi^2}. \qquad [\text{II}]$$

При $u_0 \neq 0$ заменами: $u = xu_0$, $\overline{A}(x) = \sqrt{u_0}\, A(xu_0)$, $\overline{B}(x) = \sqrt{u_0}\, B(xu_0)$ можно сделать $u_0 = 1$, так что $\mu = \mu(u_0)$ постоянно при $u_0 \neq 0$ и терпит разрыв при $u_0 = 0$.

§ 1. Чтобы доказать существование $\mu > 0$, введем u_1:

$$\int_0^{u_1} [A^2(u) + B^2(u)]\, du = \frac{1}{2\pi} = \int_{u_1}^{\infty} [A^2(u) + B^2(u)]\, du.$$

Если $u_1 \geqslant u_0$, то по лемме Шварца:

$$K > \pi \int_{u_0}^{\infty} [A'^2(u) + B'^2(u)]\, du \cdot \int_{u_0}^{\infty} (u - u_0)^2 [A^2(u) + B^2(u)]\, du \geqslant \frac{1}{16\pi}.$$

Если же $u_1 < u_0$, то:

$$K \geqslant \pi \int_{u_1}^{\infty} [A'^2(u) + B'^2(u)]\, du \cdot \int_{u_1}^{\infty} (u - u_0)^2 [A^2(u) + B^2(u)]\, du +$$

$$+ \pi \int_{u_1}^{\infty} [A'^2(u) + B'^2(u)]\, du \cdot \int_0^{u_1} (u - u_0)^2 [A^2(u) + B^2(u)]\, du.$$

Обозначая для краткости:

$$C = (u_0 - u_1)[A^2(u_1) + B^2(u_1)],$$

мы получим

$$\pi \int_{u_1}^{\infty} [A'^2(u) + B'^2(u)]\, du \cdot \int_{u_1}^{\infty} (u - u_0)^2 [A^2(u) + B^2(u)]\, du \geqslant \frac{\pi}{4}\left[C - \frac{1}{2\pi}\right]^2.$$

Далее

$$\pi \int_{u_1}^{\infty} [A'^2(u) + B'^2(u)]\, du = 2\pi^2 \int_{u_1}^{\infty} [A'^2(u) + B'^2(u)]\, du \cdot \int_{u_1}^{\infty} [A^2(u) + B^2(u)]\, du \geqslant$$

$$\geqslant \frac{\pi^2}{2}[A^2(u_1) + B^2(u_1)],$$

и

$$\int_0^{u_1} (u - u_0)^2 [A^2(u) + B^2(u)]\, du > \int_0^{u_1} (u - u_0)^2 [A^2(u) + B^2(u)]\, du = \frac{(u_0 - u_1)^2}{2\pi}.$$

Поэтому окончательно:

$$K > \frac{\pi}{4}\left\{\left(C - \frac{2}{2\pi}\right)^2 + C^2\right\} \geqslant \frac{1}{32\pi},$$

что доказывает существование $\mu > \frac{1}{32\pi}$.

§ 2. Для нахождения величины μ воспользуемся вариационным исчислением. Пусть

$$J_1 = \pi \int_0^\infty [A'^2(u) + B'^2(u)]\,du, \qquad J_2 = \int_0^\infty u^2 [A^2(u) + B^2(u)]\,du,$$

$$J_3 = \int_0^\infty u [A^2(u) + B^2(u)]\,du, \qquad J_4 = \int_0^\infty [A^2(u) + B^2(u)]\,du.$$

Тогда при заданных $A(u)$ и $B(u)$, K имеет минимум при

$$u_0 = \frac{J_3}{J_4}$$

и можно поставить задачу о нахождении минимума выражения:

$$K = J_1 \left[J_2 - \frac{J_3^2}{J_4} \right] \qquad [I'']$$

при условии $J_4 = \frac{1}{\pi}$.

Пользуясь обычным методом Лагранжа и используя условия $A'(0) = 0$, $B(0) = 0$, мы получим уравнение Лагранжа-Эйлера:

$$\begin{aligned} &\pi(b - \pi c^2) A''(u) - (au^2 - 2\pi acu + \pi^2 ac^2 + \lambda) A(u) = 0, \\ &\pi(b - \pi c^2) B''(u) - (au^2 - 2\pi acu + \pi^2 ac^2 + \lambda) B(u) = 0, \end{aligned} \qquad [1]$$

где a, b, c суть значения J_1, J_2, J_3, соответствующие минимуму, а λ есть множитель Лагранжа. Умножая [1] на $A(u)$ и $B(u)$ соответственно, интегрируя и складывая, получим:

$$\lambda = -2\pi a(b - \pi c^2) \qquad [2]$$

и аналогично, умножением на $A'(u)$ и $B'(u)$:

$$-(b - \pi c^2) B'^2(0) + (3\pi ac^2 - 2ab) A^2(0) = 0. \qquad [3]$$

Уравнения [1] тождественны и заменой $u - \pi c = \alpha x = \sqrt[4]{\frac{\pi(b - \pi c^2)}{4a}} \cdot x$ приводятся к уравнению Вебера:

$$y''(x) + \left[n + \frac{1}{2} - \frac{1}{4} x^2 \right] y(x) = 0, \qquad [4]$$

где

$$n + \frac{1}{2} = \sqrt{\pi a(b - \pi c^2)} = \sqrt{\pi\mu}.$$

Интересующие нас решения $y_1(x) = A(u)$ и $y_2(x) = B(u)$ должны удовлетворять условиям:

$$a \int_{-\frac{c\pi}{\alpha}}^{+\infty} [y_1^2(x) + y_2^2(x)]\,dx = \frac{1}{\pi}, \qquad y'_1\left(-\frac{c\pi}{\alpha}\right) = 0, \qquad y_2\left(-\frac{c\pi}{\alpha}\right) = 0. \qquad [5]$$

В силу известных свойств решений уравнения Вебера [2] отсюда следует, что:

$$y_1(x) = C_1 D_n(x), \quad y_2(x) = C_2 D_n(x);$$

из линейной зависимости $y_1(x)$ и $y_2(x)$ и условий [5] следует, что или $y_1(x) \equiv 0$ или $y_2(x) \equiv 0$. Из [3] выводим, что $C_2 = 0$, $C_1 \neq 0$ и что, следовательно, $c^2 = \frac{2b}{3\pi}$.

Поэтому, в силу (II):

$$\mu = K_{\min} = a(b - \pi c^2) = \frac{ab}{3} > \frac{1}{12\pi}.$$

Таким образом:

$$\frac{\pi-2}{4\pi^2} > \mu > \frac{1}{12\pi}, \quad \text{или:} \quad 0.0289\ldots > \mu > 0.0265\ldots \qquad [III]$$

Поскольку $n+\frac{1}{2}=\sqrt{\pi K_{\min}}$ и $\frac{c\pi}{\alpha}=\sqrt{4n+2}$, задача отыскания точного значения $\mu K_{\min}$ сводится к отысканию наименьшего положительного $n+\frac{1}{2}$, для которого $D'_n(-\sqrt{4n+2})=0$, что можно написать, преобразуя интеграл по контуру для $D_n(z)$ в виде:

$$\int_0^\infty e^{2\rho t-\frac{1}{2}t^2} t^{-\rho^2-\frac{1}{2}}(t-\rho)\,dt=0.$$

где $\rho^2=n+\frac{1}{2}$.*

§ 3. Остановимся на одной из возможных физических интерпретаций доказанного неравенства. Пусть $f(t)$ накой нибудь „нормированный“ сигнал:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f^2(t)\,dt=1.$$

$A(u)$ и $B(u)$ характеризуют спектр сигнала. Назовем „продолжительностью“ сигнала выражение:

$$K_1=\int_{-\infty}^{+\infty}(t-t_0)^2 f^2(t)\,dt,$$

где $t_0=\int_{-\infty}^{+\infty} tf^2(t)\,dt$ есть „центр тяжести“ сигнала, а „размытостью“ его спектра выражение

$$K_2=\int_0^\infty (u-u_0)^2[A^2(u)+B^2(u)]\,du,$$

где

$$u_0=\int_0^\infty u[A^2(u)+B^2(u)]\,du$$

„центр тяжести“ спектра.

Тогда доказанное неравенство утверждает, что произведение „продолжительности“ сигнала на „размытость“ его спектра всегда больше некоторой определенной положительной константы. Частным случаем этого общего положения является хорошо известное обстоятельство (3), что спектр очень короткого синусоидального сигнала существенно размыт.

Отметим, что доказанное неравенство является действительным аналогом неравенства Паули-Вейля (4), которое связано с комплексным интегралом Фурье и которое является математическим фактом, лежащим в основе соотношения неопределенностей Гейзенберга.

В заключение выражаем благодарность проф. А. А. Андронову за ряд ценных указаний.

Физико-технический институт университета.
Горький.

Поступило.
2 XI 1934.

* Рассуждения § 2 не являются строгими, так как применение обычных приемов вариационного исчисления для отыскания абсолютного минимума, тем более в случае бесконечного интервала интегрирования, должно быть специально обосновано. Такое обоснование было дано П. С. Новиковым, установившим также некоторые свойства минимализирующей функции $A(u)$ и соответствующей ей $f(t)$ (работа подготовляется к печати).

ON SOME INEQUALITY RELATING TO FOURIER'S INTEGRAL

By A. MAYER and E. LEONTOVIČ (LEONTOWITSCH)

(*Communicated by L. Mandelstam, Member of the Academy, 2. XI. 1934*)

The problem of establishing the inequality dealt with in this paper has been suggested by L. Mandelstam. It relates to the theory of Fourier's integrals and may find application in some problems of optics and radiophysics.

Let us assume that $f(t)$ is a real function with the following properties: $t^2 f(t)$ and $f'(t)$ are absolutely integrable and satisfy Dirichlet's conditions for all the values of t (between $-\infty$ and $+\infty$), and that $tf(t)$, $f'(t)$ are quadratically integrable.*

Let

$$A(u)=\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} f(t)\cos ut\,dt, \qquad B(u)=\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} f(t)\sin ut\,dt,$$

and, consequently, according to Fourier's theorem

$$f(t)=\int_{0}^{+\infty}[A(u)\cos ut+B(u)\sin ut]\,du.$$

It is required to find the maximum μ at which

$$K=K_1\cdot K_2=\int_{-\infty}^{+\infty}(t-t_0)^2 f^2(t)\,dt\cdot\int_{0}^{\infty}(u-u_0)^2[A^2(u)+B^2(u)]\,du\geq\mu \qquad [I]$$

by arbitrarily chosen t_0, u_0, and $f(t)$, on condition that

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f^2(t)\,dt=1.$$

A change of variables $t-t_0=z$ indicates that, without restricting the generality of the problem, we may put $t_0=0$.

From definition of $A(u)$ and $B(u)$, it follows that $A'(0)=B'(0)=0$.

According to Rayleigh's theorem [1] we have, instead of the normalizing condition and expression [I] for K,

$$\int_{0}^{\infty}[A^2(u)+B^3(u)]\,du=\frac{1}{\pi},$$

$$K=\pi\int_{0}^{\infty}[A'^2(u)+B'^2(u)]\,du\cdot\int_{0}^{\infty}(u-u_0)^2[A^2(u)+B^2(u)]\,du. \qquad [I']$$

From Schwartz's lemma it follows that at $u_0=0$**

$$K\geq\frac{1}{4\pi}. \qquad [II]$$

* These conditions are sufficient; we have not considered their necessity.

** If $\int_{-\infty}^{+\infty} f(t)\,dt=A(0)=0$, this evaluation holds true also for $u_0\neq 0$.

If $u_0 \neq 0$, then K may be less than $\frac{1}{4\pi}$, as may be easily seen, for instance, in the case $u_0 = 1$, $B(u) = 0$, $A(u) = \frac{\sqrt{2}}{\pi} e^{-\frac{u^2}{2\pi}}$, and $K = \frac{\pi - 2}{4\pi^2}$.

At $u_0 \neq 0$, we may, by the substitutions $u = xu_0$, $\overline{A}(x) = \sqrt{u_0}\, A(xu_0)$, $\overline{B}(x) = \sqrt{u_0}\, B(xu_0)$, make $u_0 = 1$, so that $\mu = \mu(u_0)$ is constant at $u_0 \neq 0$ and gets discontinuous at $u_0 = 0$.

§ 1. To prove the existence of $\mu > 0$, we introduce u_1:

$$\int_0^{u_1} [A^2(u) + B^2(u)]\, du = \frac{1}{2\pi} = \int_{u_1}^{\infty} [A^2(u) + B^2(u)]\, du.$$

If $u_1 \geqslant u_0$, then, according to the lemma of Schwartz,

$$K > \pi \int_{u_0}^{\infty} [A'^2(u) = B'^2(u)]\, du \cdot \int_{u_0}^{\infty} (u - u_0)^2 [A^2(u) + B^2(u)]\, du \geqslant \frac{1}{16\pi}.$$

If, on the other hand, $u_1 > u_0$, then

$$K \geqslant \pi \int_{u_1}^{\infty} [A'^2(u) + B'^2(u)]\, du \cdot \int_{u_1}^{\infty} (u - u_0)^2 [A^2(u) + B^2(u)]\, du +$$
$$+ \pi \int_{u_1}^{\infty} [A'^2(u) + B'^2(u)]\, du \cdot \int_{0}^{u_1} (u - u_0)^2 [A^2(u) + B^2(u)]\, du.$$

Putting for brevity

$$C = (u_0 - u_1)[A^2(u_1) + B^2(u_1)],$$

we obtain

$$\pi \int_{u_1}^{\infty} [A'^2(u) + B'^2(u)]\, du \cdot \int_{u_1}^{\infty} (u - u_0)^2 [A^2(u) + B^2(u)]\, du \geqq \frac{\pi}{4} \left[C - \frac{1}{2\pi}\right]^2.$$

Further,

$$\pi \int_{u_1}^{\infty} [A'^2(u) + B'^2(u)]\, du =$$

$$= 2\pi^2 \int_{u_1}^{\infty} [A'^2(u) + B'^2(u)]\, du \cdot \int_{u_1}^{\infty} [A^2(u) + B^2(u)]\, du \geqslant \frac{\pi^2}{2} [A^2(u_1) + B^2(u_1)]$$

and

$$\int_0^{u_1} (u - u_0)^2 [A^2(u) + B^2(u)]\, du > \int_0^{u_1} (u_1 - u_0)^2 [A^2(u) + B^2(u)]\, du = \frac{(u_0 - u_1)^2}{2\pi}.$$

Hence, finally:

$$K > \frac{\pi}{4} \left\{ \left(C - \frac{1}{2\pi}\right)^2 + C^2 \right\} \geqq \frac{1}{32\pi},$$

which shows the existence of $\mu > \frac{1}{32\pi}$.

§ 2. In order to find the value of μ, we must employ the methods of the calculus of variations. Let

$$J_1 = \pi \int_0^{\infty} [A'^2(u) + B'^2(u)]\, du, \quad J_2 = \int_0^{\infty} u^2 [A^2(u) + B^2(u)]\, du,$$

$$J_3 = \int_0^{\infty} u [A^2(u) + B^2(u)]\, du, \quad J_4 = \int_0^{\infty} [A^2(u) + B^2(u)]\, du.$$

Then, with fixed $A(u)$ and $B(u)$, K attains the minimum at

$$u_0 = \frac{J_3}{J_4},$$

and we may set the problem of finding the minimum of the expression:

$$K = J_1\left\{J_2 - \frac{J_3^2}{J_4}\right\},$$

when

$$J_4 = \frac{1}{\pi}.$$

Using the common method of Lagrange and taking into account the conditions $A'(0) = 0$, $B(0) = 0$, we obtain the Lagrange-Euler equations:

$$\begin{aligned} \pi(b - \pi c^2)A''(u) - (au^2 - 2\pi acu + \pi^2 ac^2 + \lambda)A(u) &= 0, \\ \pi(b - \pi c^2)B''(u) - (au^2 - 2\pi acu + \pi^2 ac^2 + \lambda)B(u) &= 0, \end{aligned} \qquad [1]$$

where a, b, c are the values of J_1, J_2, J_3 corresponding to the minimum and λ is the Lagrangian factor. Multiplying [1] by A and B respectively, integrating, and adding, we obtain

$$\lambda = -2\pi a(b - \pi c^2), \qquad [2]$$

and similarly, multiplying by A' and B':

$$-(b - \pi c^2)B'^2(0) + (3\pi ac^2 - 2ab)A^2(0) = 0. \qquad [3]$$

Equations [1] are identical to each other, and by the substitution $u - \pi c = \alpha x = \sqrt[4]{\frac{\pi(b - \pi c^2)}{4a}} \cdot x$ are reduced to Weber's equation

$$y''(x) + \left[n + \frac{1}{2} - \frac{1}{4}x^2\right]y(x) = 0, \qquad [4]$$

where

$$n + \frac{1}{2} = \sqrt{\pi a(b - \pi c^2)} = \sqrt{\pi\mu}.$$

The solutions required, $y_1(x) = A(u)$ and $y_2(x) = B(u)$, must satisfy the conditions

$$\alpha \int_{-\frac{c\pi}{\alpha}}^{+\infty} [y_1^2(x) + y_2^2(x)]\,dx = \frac{1}{\pi}; \qquad y_1^1\left(-\frac{c\pi}{\alpha}\right) = 0; \qquad y_2\left(-\frac{c\pi}{\alpha}\right) = 0. \qquad [5]$$

It follows from certain qualities of the solutions of Weber's equations [2] that

$$y_1(x) = C_1 D_n(x), \quad y_2(x) = C_2 D_n(x).$$

We conclude from the linear dependence of $y_1(x)$ and $y_2(x)$ and from conditions [5] that either $y_1(x) = 0$ or $y_2(x) = 0$. Equation [3] shows that $C_2 = 0$, $C_1 \neq 0$, and consequently $c^2 = \frac{2b}{3\pi}$. Therefore, referring to [II], we obtain: $\mu = K_{\min} = a(b - \pi c^2) = \frac{ab}{3} > \frac{1}{12\pi}$.

Thus we have

$$\frac{\pi - 2}{4\pi^2} > \mu > \frac{1}{12\pi} \quad \text{or} \quad 0.0289\ldots > \mu > 0.0265\ldots \qquad [III]$$

Since $n + \frac{1}{2} = \sqrt{\pi K_{\min}}$ and $\frac{c\pi}{\alpha}\sqrt{4n + 2}$, the problem of determining the exact value of $\mu = K_{\min}$ reduces to that of finding the least positive $n + \frac{1}{2}$

for which $D'_n(-\sqrt{4n+2})=0$. Transforming the contour integral for $D_n(z)$, we may write this in the form.

$$\int_0^\infty e^{2\rho t-\frac{1}{2}t^2}\, t^{-\rho^2-\frac{1}{2}}\,(t-\rho)\,dt=0,$$

where $\rho^2=n+\frac{1}{2}$.*

§ 1. One of the possible physical interpretations of the inequality in question may be briefly mentioned here. Let $f(t)$ be some 'normalized' signal

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f^2(t)\,dt=1.$$

$A(u)$ and $B(u)$ define the spectrum of the signal.

By 'duration' of the signal we shall mean the expression

$$K_1=\int_{-\infty}^{+\infty}(t-t_0)^2 f^2(t)\,dt,$$

where $t_0=\int_{-\infty}^{+\infty} tf^2(t)\,dt$ is the 'centre of gravity' of the signal, and by 'diffuseness' of its spectrum the expression

$$K_2=\int_0^\infty (u-u_0)^2\,[A^2(u)+B^2(u)]\,du,$$

$u_0=\int_0^\infty u\,[A^2(u)+B^2(u)]\,du$ being the 'centre of gravity' of the spectrum.

The inequality shows then that the product of 'duration' of the signal and the 'diffusenes' of its spectrum always exceeds some definite positive constant. The well-known fact that the spectrum of a very short sinusoidal signal is considerably diffused [3] may be considered to be one of the consequences of this general principle.

It will be noticed that the inequality proved above is, in fact, an analogue of the Pauli-Weyl inequality [4], which is connected with Fourier's complex integral and is a mathematical fact underlying Heisenberg's uncertainty relation.

In conclusion we wish to express our thanks to Prof. A. Andronov for his valuable advice.

Physico-Technical Institute
of the University.
Gorki.

Received
2. XI. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Lord Rayleigh. Scientific Papers, vol. III, p. 273. [2] Whittaker and Watson. A Course of Modern Analysis. Third ed., p. 348. [3] A. Sommerfeld. Annalen der Physik, Bd. 44, 1914, S. 184. [4] H. Weyl. Gruppentheorie und Quantenmechanik. Zweite Aufl., S. 345.

---

* The reasoning given in § 2 is not strict in so far as it is not proved that the usual methods of the calculus of variations are valid in our case of finding an absolute minimum within the infinite limits of integration. The necessary proof has been given (in a paper to be soon published) by P. Novikov, who has established also some properties of the minimalizing function $A(u)$ and the corresponding $f(t)$.

МАТЕМАТИКА

И. ВЕРЧЕНКО и А. КОЛМОГОРОВ

ПРОДОЛЖЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ О ТОЧКАХ РАЗРЫВА ФУНКЦИЙ ДВУХ ПЕРЕМЕННЫХ

(*Представлено академиком Н. Н. Лузиным 4 XI 1934*)

В предыдущей нашей заметке (ДАН, 1934, том I, № 3, стр. 105) было доказано, что за исключением точек, лежащих на счетном множестве спрямляемых кривых, все точки области существования G произвольной ограниченной функции двух переменных являются нормальными точками, т. е. для них имеют место соотношения

$$\Phi(P_0, \alpha) = \Phi(P_0) \geqslant f(P_0) \geqslant \varphi(P_0) = \varphi(P_0, \alpha).$$

Из нормальных точек может быть выделен класс линейных точек. Именно, будем называть точку P_0 линейной точкой функции $f(P)$, если существует такая проходящая через P_0 прямая R, что как $\Phi(P_0, \alpha)$, так и $\varphi(P_0, \alpha)$ принимают по обоим направлениям вдоль R равные значения, а по обе стороны от R постоянны. Обозначая чтрез ξ положительное направление прямой R, мы можем записать условия линейности точки P_0 следующим образом:

$$\Phi(P_0, \xi) = \Phi(P_0, \xi + \pi) = \Phi_0(P_0),$$
$$\varphi(P_0, \xi) = \varphi(P_0, \xi + \pi) = \varphi_0(P_0),$$
$$\left.\begin{aligned} \Phi(P_0, \alpha) &= \Phi_1(P_0) \\ \varphi(P_0, \alpha) &= \varphi_1(P_0) \end{aligned}\right\} \quad \xi < \alpha < \xi + \pi,$$
$$\left.\begin{aligned} \Phi(P_0, \alpha) &= \Phi_2(P_0) \\ \varphi(P_0, \alpha) &= \varphi_2(P_0) \end{aligned}\right\} \quad \xi + \pi < \alpha < \xi + 2\pi.$$

Легко видеть, что при этом неизбежно

$$\Phi_0(P_0) \geqslant \Phi_1(P_0) \geqslant \varphi_1(P_0) \geqslant \varphi_0(P_0),$$
$$\Phi_0(P_0) \geqslant \Phi_2(P_0) \geqslant \varphi_2(P_0) \geqslant \varphi_0(P_0).$$

Линейные не нормальные точки могут, как показывают элементарные примеры, заполнять целиком спрямляемые кривые. В противоположность этому имеет место следующая теорема:

Теорема. *Множество нелинейных точек произвольной ограниченной функции $f(P)$ имеет линейную меру нуль.*

Так как нелинейные точки в то же время и не нормальны и, следовательно, все лежат на счетном числе спрямляемых кривых, то для доказательства этой теоремы достаточно установить, что множество нелинейных точек имеет лебеговскую меру равную нулю на любой спрямляемой кривой.

В заключение укажем на применения полученных результатов к изучению плоских множеств в направлении, начатом Булиганом (Bouligand).

Пусть теперь $f(P)$ есть характеристическая функция плоского точечного множества E, т. е. функция равная единице на E и нулю вне E. В этом случае $\Phi(P_0, \alpha)$ может принимать только два значения — нуль и единица. Множество $C(P_0)$, являющееся суммой всех полупрямых, выходящих из P_0, для которых $\Phi(P_0, \alpha) = 1$, названо Булиганом контингенцией множества E в точке P_0. Понятие контингенции является естественным обобщением понятия касательной. Из полунепрерывности

(сверху) функции $\Phi(P_0, \alpha)$ непосредственно вытекает замкнутость контингенции $C(P_0)$.

В изолированных точках множества E контигенция его пуста, так же как во всех точках, лежащих на положительном расстоянии от E (последние точки мы будем называть внешними точками для E). Напротив, во всех предельных точках множества E контингенция содержит хотя бы одну полупрямую. Если предельная точка множества E является нормальной точкой функции $f(P)$, то, очевидно, контигенция множества E м ней содержит всю плоскость. В линейных не нормальных точках функции $f(P)$, помимо случая контингенции, заполняющей всю плоскость, могут встретиться еще два существенно различных случая: или

$$\Phi_0(P_0) = 1, \quad \Phi_1(P_0) = \Phi_2(P_0) = 0,$$

или

$$\Phi_0(P_0) = \Phi_1(P_0) = 1, \quad \Phi_2(P_0) = 0.$$

В первом из них контигенция состоит из одной прямой (случай существования касательной), во втором — из полуплоскости. В соответствии с этими различиями мы введем следующие определения:

Определение 1. Множество E имеет в точке P_0 касательную, если контингенция $C(P_0)$ этого множества состоит из одной прямой.

Определение 2. Точка P_0 принадлежит правильному краю множества E, если $C(P_0)$ состоит из полуплоскости.

Определение 3. Точка P_0 есть недостижимая точка множества E, если $C(P_0)$ состоит из полной плоскости.

Определение 4. Точка P_0 является внешней по отношению к множеству E, если она лежит на положительном расстоянии от E.

Определение 5. Во всех остальных случаях точка P_0 называется иррегулярной точкой множества E.

Теорема. *Множество точек, в которых множество E имеет касательную, множество точек регулярного края E и множество иррегулярных точек E лежат на счетном множестве спрямляемых кривых. Множество иррегулярных точек имеет на каждой из этих кривых линейную меру нуль в смысле Лебега. Остальные точки плоскости являются недостижимыми или внешними для E.*

Математический институт
Московского государственного университета.

Поступило
3 XI 1934.

MATHEMATIK

WEITERE UNTERSUCHUNGEN ÜBER UNSTETIGKEITSPUNKTE VON FUNKTIONEN ZWEIER VERÄNDERLICHEN

Von A. KOLMOGOROV und J. VERČENKO

(*Vorgelegt von N. Lusin, Mitglied der Akademie, d. 4. XI. 1934*)

Wir haben früher bewiesen (Comptes Rendus de l'Académie des Science de l'URSS, 1934, Bd. I, S. 106), dass mit Ausnahme der Punkte, die auf einer abzählbaren Menge rektifizierbarer Kurven liegen, alle Punkte des Existenzgebietes G einer beliebigen beschränkten Funktion zweier Veränderlichen normale Punkte sind, d. h. es gelten für sie die Beziehungen

$$\Phi(P_0, \alpha) = \Phi(P_0) \geqslant f(P) \geqslant \varphi(P_0) = \varphi(P_0, \alpha).$$

Aus den nicht normalen Punkten kann man die Klasse der linearen Punkte ausscheiden. Einen Punkt P_0 des Gebietes G werden wir einen linearen Punkt der Funktion $f(P)$ nennen, falls eine derartige durch P_0 gehende Gerade R existiert, dass sowohl $\Phi(P_0, \alpha)$ als auch $\varphi(P_0, \alpha)$ in beiden Richtungen längs R gleiche Werte annahmen und auf beiden Seiten von R konstant sind. Bezeichnen wir mit ξ die positive Richtung der Gerade R, so lauten die Bedingungen für einen linearen Punkt folgendermassen:

$$\Phi(P_0, \xi) = \Phi(P_0, \xi + \pi) = \Phi_0(P_0),$$
$$\varphi(P_0, \xi) = \varphi(P_0, \xi + \pi) = \varphi_0(P_0),$$
$$\left.\begin{aligned} \Phi(P_0, \alpha) &= \Phi_1(P_0) \\ \varphi(P_0, \alpha) &= \varphi_1(P_0) \end{aligned}\right\} \xi < \alpha < \xi + \pi,$$
$$\left.\begin{aligned} \Phi(P_0, \alpha) &= \Phi_2(P_0) \\ \varphi(P_0, \alpha) &= \varphi_2(P_0) \end{aligned}\right\} \xi + \pi < \alpha < \xi + 2\pi.$$

Man sieht leicht, dass dabei unbedingt die folgenden Ungleichungen erfüllt werden:

$$\Phi_0(P_0) \geqq \Phi_1(P_0) \geqq \varphi_1(P_0) \geqq \varphi_0(P_0),$$
$$\Phi_0(P_0) \geqq \Phi_2(P_0) \geqq \varphi_2(P_0) \geqq \varphi_0(P_0),$$

Wie elementare Beispiele zeigen, können lineare nicht normale Punkte rektifizierbare Kurven vollständig ausfüllen. Im Gegensatz dazu gilt folgender Satz:

Satz. *Die Menge aller nicht linearen Punkte einer beliebigen beschränkten Funktion $f(P)$ besitzt das lineare Mass Null.*

Da die nicht linearen Punkte gleichzeitig nicht normal sind, folglich, alle auf einer abzählbaren Menge rektifizierbarer Kurven liegen, genügt es für den Beweis unseres Satzes die Feststellung, dass die Menge der nicht linearen Punkte auf jeder rektifizierbaren Kurve das lineare Mass Null im Sinne von Lebesgue besitzt.

Zum Schluss sei auf einige Anwendungen unserer Resultate zum Studium der Eigenschaften ebener Punktmengen in der von Bouligand angebahnten Richtung hingewiesen.

Es sei $f(P)$ charakteristische Funktion der Menge E, d. h. eine Funktion, die gleich Eins auf E und gleich Null ausserhalb E ist. In diesem Fall kann $\Phi(P_0, \alpha)$ nur zwei Werte, Eins und Null, annehmen. Die summe $C(P_0)$ aller von P_0 ausgehenden Halbgeraden, für die $\Phi(P_0, \alpha) = 1$ ist, wird von Bouligand Kontingenz der Menge E in Punkte P_0 genannt. Der Begriff „Kontingenz“ ist eine natürliche Verallgemeinerung der Begriffes „Tangente“. Aus der Halbstetigkeit (von oben) der Funktion $\Phi(P_0, \alpha)$ folgt unmittelbar die Abgeschlossenheit der Kontigenz $C(P_0)$.

In den isolierten Punkten der Menge E ist die Kontingenz leer, ebenso wie in allen Punkten, welche von E positiv entfernt sind (die letzten Punkte nennen wir weiter äussere Punkte von E). Im Gegenteil, in allen Limespunkten von E enthält die Kontigenz mindestens eine Halbgerade. Ist insbesondere P_0 ein Limespunkt von E ein normalen Punkt der Funktion $f(P)$, so besteht die Kontingenz $C(P_0)$ aus der ganzen Ebene. Ist weiter P ein linearer nicht normaler Punkt von $f(P)$, so hat man, wenn die Kontingenz nicht mit der ganzen Ebene zusammenfällt, nur zwei wesentlich verschiedene Fälle: entweder

$$\Phi_0(P_0) = 1, \qquad \Phi_1(P_0) = \Phi_2(P_0) = 0,$$

oder

$$\Phi_0(P_0) = \Phi_1(P_0) = 1, \qquad \Phi_2(P_0) = 0.$$

Im ersten Fall besteht die Kontingenz aus einer Geraden, im zweiten aus einer Halbebene. Dementsprechend führen wir die folgenden geometrischen Definitionen ein:

Definition 1. Die Menge E besitzt im Punkte P_0 eine Tangente, falls die Kontingenz $C(P_0)$ dieser Menge aus einer Geraden besteht.

Definition 2. Der Punkt P_0 ist ein Punkt des regulären Randes der Menge E, falls $C(P_0)$ aus einer Halbebene besteht.

Definition 3. Der Punkt P_0 ist ein unerreichbarer Punkt der Menge E, falls $C(P_0)$ der ganzen Ebene besteht.

Definition 4. Der Punkt P_0 ist ein äusserer Punkt von E, wenn die Entfernung von P_0 und E positiv ist.

Definition 5. In allen übrigen Fällen ist der Punkt P_0 ein irregulärer Punkt der Menge E.

Satz. *Die Menge der Punkte, in denen E eine Tangente besitzt, die Menge der Punkte des regulären Randes von E und die Menge aller irregulären Punkte von E liegen auf einer abzählbaren Menge rektifizierbarer Kurven. Die Menge irregulärer Punkte besitzt dabei auf jeder von dieser Kurven das lineare Mass Null im Sinne von Lebesgue. Alle übrigen Punkte der Ebene sind entweder äussere Punkte von E, oder unerreichbar.*

Mathematisches Institut der Universität
Moskau.

Eingegangen
d. 3. XI. 1934.

МАТЕМАТИКА

Л. П. РАДЗИШЕВСКИЙ

ОБ ОДНОЙ МЕТОДЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ КЛАССОВ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ И СИСТЕМ С БЕСКОНЕЧНЫМ ЧИСЛОМ НЕИЗВЕСТНЫХ

(*Представлено академиком И. М. Виноградовым 21 IX 1934*)

Мы имеем в виду только линейные интегральные уравнения второго рода и аналогичные линейные системы с бесконечным числом неизвестных. В рассматриваемом вопросе имеется целый ряд различных методов, основными все же остаются методы Лиувилля-Неймана, Кох-Фредгольма и Гильберт-Шмидта. Мы намерены предложить комбинированную методу, которая дает резольвенту более общую чем резольвенты Неймана и Фредгольма, существующую во многих тех случаях, когда резольвенты Неймана и Фредгольма теряют силу. Вместе с тем мы получаем вычислительный процесс, практически удобный для решения бесконечных систем во многих случаях. Предлагаемая метода дает вомможность распространить весь аппарат и всю теорию Фредгольма на некоторые классы сингулярных линейных интегральных уравнений второго рода и аналогичных систем с бесконечным числом неизвестных внутри круга некоторого радиуса; в частности этот круг может покрывать всю комплексную плоскость. Для симметричных линейных интегральных уравнений второго рода и аналогичных бесконечных систем внутри упомянутого круга переносится вся соответствующая теория Гильберт-Шмидта. Вне этого круга теория Фредгольма вообще говоря не имеет места; вне его характеристические числа могут иметь предельные точки и ранг их может быть бесконечным. Если отказаться от построения аппарата, то весьма просто можно перенести теорию Фредгольма вообще на линейные функциональные уравнения вида

$x = f + \lambda T[x]$ также внутри круга некоторого радиуса при условиях более общих, чем у Ф. Рисса, Г. Гильдебрандта и Банаха (1).

Мы продемонстрируем методу здесь только на одном простейшем примере линейной бесконечной системы.

Рассмотрим систему

$$x(n) = f(n) + \lambda \sum_{t=1}^{\infty} K(nt)\, x(t), \qquad (n = 1, 2, 3\ldots) \quad [1]$$

где λ, $f(n)$, $K(nt)$ заданные комплексные числа (заметим, что мы пишем $f(n)$ и $K(nt)$ вместо f_n и $K_{n,t}$). Ограничения, которые обыкновенно в данном случае налагаются на коэффициенты могут быть различного рода (2). Мы будем предполагать, что числа $f(n)$ и $K(nt)$ для $n, t = 1, 2, 3\ldots$ образуют ограниченное множество. Кроме того пусть или сходится ряд

$$\sum_{t=1}^{\infty} |K(nt)| = S(n), \qquad (n = 1, 2, 3\ldots) \quad [2]$$

причем суммы $S(n)$ для $n = 1, 2, 3\ldots$ ограничены сверху, или сходятся ряды

$$\sum_{n=1}^{\infty} |K(nt)| = S^*(t), \quad (t = 1, 2\ 3\ldots), \quad \sum_{n=1}^{\infty} |f(n)|, \qquad [3]$$

и суммы $S^*(t)$ ограничены сверху. Если сходится ряд [2], то могут расходиться ряды [3] и обратно. Будем рассматривать только ограниченные решения (т. е. такие, где множество $x(n)$ для $n = 1, 2, 3\ldots$ ограничено), в связи с этим потребуем чтобы сходился ряд

$$\sum_{n=1}^{\infty} |x(n)|, \qquad [4]$$

если расходится ряд [2]. Как трактовка задачи, так и получающийся аппарат тождественны для обоих случаев ([2] и [3]); поэтому достаточно рассмотреть лишь случай [2].

Обозначим

$$\sum_{t=m+1}^{\infty} |K(nt)| = R(n, m+1). \qquad (n = 1, 2, 3\ldots)$$

Пусть верхняя граница множества $R(n, m+1)$ для $n = 1, 2, 3\ldots$ будет $R(m+1)$. Числа $R(m+1)$ для $m = 0, 1, 2\ldots$ не возрастают; обозначим их нижнюю границу через R. Если $R = 0$, то ряд [2] сходится равномерно.

Пусть параметр λ находится внутри круга

$$|\lambda| \cdot R = 1; \qquad [5]$$

тогда мы можем выбрать столь большое число μ, что для всех $m \geqslant \mu$ будет

$$|\lambda| \cdot \sum_{t=m+1}^{\infty} |K(nt)| \leqslant \alpha < 1. \qquad [6]$$

Представим систему [1] в виде

$$x(n) = F(n) + \lambda \sum_{t=m+1}^{\infty} K(nt)\, x(t), \quad \text{где} \quad F(n) = f(n) + \lambda \sum_{t=1}^{m} K(nt)\, x(t). \quad [7]$$

Применяя методу последовательных подстановок, получим другую систему

$$x(n) = \Phi(n) + \lambda \sum_{t=1}^{m} L(nt)\, x(t), \qquad (n = 1, 2, 3\ldots) \qquad [8]$$

где

$$L(nt) = \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^{j-1} K_j(nt), \quad \Phi(n) = f(n) + \lambda \sum_{t=m+1}^{\infty} L(nt) f(t), \qquad [9]$$

и где

$$K_1(nt) = K(nt), \qquad [10]$$

$$K_j(nt) = \sum_{t_{j-1}=m+1}^{\infty} \sum_{t_{j-2}=m+1}^{\infty} \ldots \sum_{t_1=m+1}^{\infty} K(nt_{j-1})\, K(t_{j-1}\, t_{j-2}) \ldots K(t_1\, t).$$

Легко показать, что ряды [9] сходятся для любого λ по крайней мере внутри круга [6].

Далее, подставляя [1] в [8] и обратно, убедимся, что системы [1] и [8] эквиваленты в смысле ограниченных решений также по меньшей мере внутри круга [6]. Решая первые m уравнений [8] относительно первых m неизвестных и подставляя полученные выражения в правые стороны уравнений [8], после преобразований найдем

$$x(n) = f(n) + \sum_{t=1}^{\infty} \overset{(m)}{\Gamma}(n, t; \lambda) f(t), \qquad [11]$$

где

$$\overset{(m)}{\Gamma}(n, t; \lambda) = \frac{\overset{(m)}{D}\left(\begin{matrix} n \\ t \end{matrix} \middle| \lambda\right)}{\overset{(m)}{D}(\lambda)} \qquad [12]$$

и где

$$\overset{(m)}{D}(\lambda) = \begin{vmatrix} 1 - \lambda L(11) & \ldots & -\lambda L(1\, m) \\ \ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots\ldots \\ -\lambda L(m\, 1) & \ldots & 1 - \lambda L(mm) \end{vmatrix},$$

$$\overset{(m)}{D}\left(\begin{matrix} n \\ t \end{matrix} \middle| \lambda\right) = \begin{vmatrix} \lambda L(nt) & -\lambda L(n_1) & \ldots & -\lambda L(nm) \\ \lambda L(1\, t) & 1 - \lambda L(11) & \ldots & -\lambda L(1\, m) \\ \ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots\ldots \\ \lambda L(mt) & -\lambda L(m\, 1) & \ldots & 1 - \lambda L(mm) \end{vmatrix} \qquad [13]$$

(мы обозначаем новую резольвенту $\overset{(m)}{\Gamma}$ в отличие от общепринятых обозначений $\Gamma^{(m)} \equiv \Gamma_{(m)}$; точно также мы пишем $\overset{(m)}{D}$ в отличие от D).

Можно доказать различными способами, что

$$\overset{(m)}{\Gamma}(n, t; \lambda) = \overset{(m+s)}{\Gamma}(n, t; \lambda) \qquad [14]$$

для любого целого положительного s; в частности можно получить s равным бесконечности, тогда, полагая $\overset{(\infty)}{\Gamma} = \Gamma$ и $\overset{(\infty)}{D} = D$, будем иметь:

$$\Gamma(p, q; \lambda) = \frac{D\left(\begin{matrix} p \\ q \end{matrix} \middle| \lambda\right)}{D(\lambda)} = \frac{\lambda K(pq) - \lambda^2 \sum_{t=1}^{\infty} \begin{vmatrix} K(pq) & K(pt) \\ K(tq) & K(tt) \end{vmatrix} + \ldots}{1 - \lambda \sum_{t=1}^{\infty} K(tt) + \ldots}, \qquad (p, q = 1, 2, 3\ldots) \qquad [15]$$

Заметим, что $D\left(\begin{matrix}p\\q\end{matrix}\middle|\lambda\right)$ и $D(\lambda)$, вообще говоря, существуют лишь формально, но в некоторых случаях они могут оказаться целыми трансцендентными функциями параметра λ и тогда $\Gamma(p, q; \lambda)$ будет резольвентой Фредгольма.

Рассматривая детерминанты, получающиеся из $\overset{(m)}{D}(\lambda)$ путем окаймления слева столбцами элементов $\lambda L(pq)$ и сверху строками элементов $-\lambda L(pq)$ легко получить все формулы аппарата Фредгольма и вместе с тем всю теорию Фредгольма для круга [6] и, следовательно, в конечном счете для области внутри круга [5]. Сохраняя принятую терминологию, которую впрочем здесь следует понимать в несколько более общем чем обычно смысле, представляется не излишним подчеркнуть основные моменты.

Ранг корня уравнения $\overset{(m)}{D}(\lambda)$ конечен и не свыше его кратности; вблизи начала координат нет ни одного характеристического числа, последние не могут иметь в круге [5] предельных точек.

Если λ не характеристическое число, то неоднородная система [1] имеет единственное ограниченное решение $x(n)$, определяемое формулой [11]. (Кроме ограниченных система может иметь иные решения); для однородной системы единственным ограниченным решением в данном случае будет нулевое, т. е. $x(n)=0$ для $(n=1, 2, 3\ldots)$. Если же λ будет характеристическим числом ранга α, то однородная система [1] имеет α линейно независимых решений, и общее решение имеет вид

$$x(n)=\sum_{s=1}^{\alpha} C_s x_s(n), \qquad [16]$$

где

$$x_s(n)=\frac{\overset{(m)}{D}\left(\begin{matrix}p_1\ldots p_{s-1}\,n\,p_{s+1}\ldots p_\alpha\\ q_1\ldots\ldots\ldots\ldots q_\alpha\end{matrix}\middle|\lambda\right)}{\overset{(m)}{D}\left(\begin{matrix}p_1\ldots\ldots\ldots\ldots p_\alpha\\ q_1\ldots\ldots\ldots\ldots q_\alpha\end{matrix}\middle|\lambda\right)}, \qquad (s=1, 2\ldots\alpha) \qquad [17]$$

причем числителем и знаменателем здесь являются упомянутые выше окаймленные детерминанты. Наконец, при том же предположении для существования ограниченных решений неоднородной системы должно выполняться необходимое и достаточное условие

$$\sum_{n=1}^{\infty} f(n)\,x_s^*(n)=0, \qquad (s=1, 2, 3\ldots\alpha) \qquad [18]$$

где x_s^* суть фундаментальные функции союзной однородной системы; общее решение в данном случае имеет вид

$$x(n)=f(n)+\sum_{t=1}^{\infty}\overset{(m)}{\Gamma}_\alpha(n, t; \lambda)f(t)+\sum_{s=1}^{\alpha} C_s x_s(n), \qquad (n=1, 2, 3\ldots) \qquad [19]$$

где

$$\overset{(m)}{\Gamma}_\alpha(n, t; \lambda)=\frac{\overset{(m)}{D}\left(\begin{matrix}np_1\ldots p_\alpha\\ tq_1\ldots q_\alpha\end{matrix}\middle|\lambda\right)}{\overset{(m)}{D}\left(\begin{matrix}p_1\ldots p_\alpha\\ q_1\ldots q_\alpha\end{matrix}\middle|\lambda\right)} \qquad [20]$$

и где $x_s(n)$ решения соответствующей однородной системы.

То преобразование системы [1] в систему [8], которое послужило исходной точкой вышеприведенных рассуждений, далеко не является единственным. Возможно, например, преобразовать систему [1] в систему типа [8], где постоянное число m заменено функцией $\varphi(n)$, соответственно выбранной и принимающей целые положительные значения и т. д. В частности можно, в некоторых случаях, положить $\varphi(n)=n$ или $\varphi(n)=m$ для $1\leqslant n\leqslant m$ и $\varphi(n)=n$ для $n>m$ и т. д.

Избранный нами способ трактовки систем вида [1] применим также ко многим другим системам, а также к интегральным уравнениям.

Физико-математический институт
им. В. А. Стеклова Академии Наук СССР.
Ленинград.

Поступило
21 IX 1934.

MATHEMATIK

EINE METHODE ZUR UNTERSUCHUNG EINIGER KLASSEN VON INTEGRALGLEICHUNGEN UND SYSTEMEN MIT UNENDLICHVIELEN UNBEKANNTEN

Von. L. RADZIŠEVSKIJ

(*Vorgelegt von I. Vinogradow, Mitglied der Akademie, d. 21. IX. 1934*)

Hier handelt es sich nur um lineare Integralgleichungen zweiter Art und um analoge lineare Systeme mit unendlichvielen Unbekannten. In dieser Frage gibt es eine Reihe von verschiedenen Methoden, als grundlegend bestehen jedoch immer die Methoden von Liouville-C. Neumann, von H. Koch-I. Fredholm und von D. Hilbert-E. Schmidt. Wir beabsichtigen eine kombinierte Methode vorzuschlagen, die eine verallgemeinerte Resolvente liefert, welche diejenigen von C. Neumann und von Fredholm als Sonderfälle umfasst und gleichzeitig ein Berechnungsverfahren ergibt, das in manchen Fällen zur Lösung der genannten Systeme praktisch geeignet ist. Unsere Resolvente existiert in vielen Fällen, wo die Resolventen von C. Neumann und Fredholm nicht gültig sind.

Vorliegende Methode gibt auch die Möglichkeit die ganze Theorie und den ganzen Apparat von Fredholm auf einige Klassen singulärer linearer Integralgleichungen zweiter Art und analoge unendliche Systeme innerhalb eines gewissen Kreises auszudehnen; insbesondere kann dieser Kreis manchmal die ganze Komplexebene umfassen; ausserdem lässt sich auch die Theorie von Hilbert-E. Schmidt auf die entsprechenden symmetrischen Integralgleichungen und unendlichen Systeme übertragen. Ausserhalb des erwähnten Kreises ist die Theorie von Fredholm im allgemeinen nicht gültig; ausserhalb dieses Kreises können die Eigenwerte Häufungsstellen haben und von unendlichem Range sein. Sieht man aber vom Konstruieren des Apparates ab, so kann man die Theorie von Fredholm überhaupt auf lineare Funktionalgleichungen von der Art von $x=f+\lambda T[x]$ mindenstens auch auf's Innere eines Kreises erweitern, dabei auf allgemeinere Klassen, als die von F. Riesz, T. Hildebrandt und S. Banach [1] behandelten.

Hier wollen wir diese Methode nur an einem einfachsten Beispiel eines linearen unendlichen Systems zeigen.

Wir betrachten das System

$$x(n) = f(n) + \lambda \sum_{t=1}^{\infty} K(nt)\, x(t), \qquad (n = 1, 2, 3, \ldots) \quad [1]$$

wo λ, $f(n)$ und $K(nt)$ gegebene komplexe Zahlen sind. (Zu bemerken ist, dass wir $f(n)$ und $K(nt)$ statt f_n und $K_{n\,t}$ schreiben.)

Die Einschränkungen, welche den Koeffizienten in diesem Fall gewöhnlich auferlegt werden, können von verschiedener Art sein (²).

Wir nehmen an, das die Zahlen $f(n)$ und $K(nt)$ für $n, t = 1, 2, 3 \ldots$ eine beschränkte Menge bilden.

Es sei ausserdem entweder die Reihe

$$\sum_{t=1}^{\infty} |K(nt)| = S(n), \qquad (n = 1, 2, 3 \ldots) \quad [2]$$

konvergent, oder es seien die Reihen

$$\sum_{n=1}^{\infty} |K(nt)| = S^*(t), \qquad (t = 1, 2, 3 \ldots), \qquad \sum_{n=1}^{\infty} |f(n)|, \quad [3]$$

konvergent, wobei die Summen $S(n)$ und $S^*(t)$ für $n, t = 1, 2, 3 \ldots$ unter einer gewissen Schranke stehen. Konvergiert die Reihe [2], so können die Reihen [3] divergent sein und umgekehrt. Wir betrachten hier nur beschränkte Lösungen des Systems [1], d. h. nur solche, wo die Menge $x(n)$ für $n = 1, 2, 3 \ldots$ beschränkt ist; somit soll die Reihe

$$\sum_{n=1}^{\infty} |x(n)| \quad [4]$$

konvergent sein, wenn die Reihe [2] divergiert. Die Behandlung der Aufgabe, wie auch der sich dabei ergebende Apparat sind in beiden Fällen ([2] und [3]) identisch, deshalb genügt es nur den Fall [2] zu betrachten. Setzen wir der Kürze halber

$$\sum_{t=m+1}^{\infty} |K(nt)| = R(n, m+1). \qquad (n = 1, 2, 3 \ldots)$$

Es sei $R(m+1)$ die obere Schranke der Menge $R(n, m+1)$ bei $(n = 1, 2, 3 \ldots)$. Die Werte $R(m+1)$ nehmen bei $m = 0, 1, 2 \ldots$ nicht zu, wir bezeichnen mit R ihre untere Schranke. Wenn $R = 0$ ist, so konvergiert die Reihe [2] gleichmässig.

Befindet sich λ im Inneren des Kreises

$$|\lambda| \cdot R < 1, \quad [5]$$

so lässt sich eine Zahl μ so gross wählen, dass für alle $m \geqslant \mu$ die Ungleichung

$$|\lambda| \cdot \sum_{t=m+1}^{\infty} |K(nt)| \leqslant \alpha < 1 \quad [6]$$

gelten wird. Ferner, schreiben wir das System [1] in folgender Gestalt:

$$x(n) = F(n) + \lambda \sum_{t=m+1}^{\infty} |K(nt)\, x(t), \quad \text{wo} \quad F(n) = f(n) + \lambda \sum_{t=1}^{m} K(nt)\, x(t). \quad [7]$$

Unter Anwendeng der Methode der sukzessiven Substitutionen erhalten wir ein anderes System

$$x(n) = \Phi(n) + \lambda \sum_{t=1}^{m} L(nt)\, x(t), \qquad (n = 1, 2, 3 \ldots) \qquad [8]$$

wo

$$L(nt) = \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^{j-1} K_j(nt), \quad \Phi(n) = f(n) + \lambda \sum_{t=m+1}^{\infty} L(nt) f(t) \qquad [9]$$

ist und wobei

$$K_1(nt) = K(nt), \qquad [10]$$

$$K_j(nt) = \sum_{t_{j-1}=m+1}^{\infty} \sum_{t_{j-2}=m+1}^{\infty} \cdots \sum_{t_1=m+1}^{\infty} K(nt_{j-1})\, K(t_{j-1}t_{j-2}) \cdots K(t_1\, t).$$

Es ist naheliegend, dass die Reihen [9] für beliebige λ mindestens fürs Innere des Kreises [6] konvergieren. Fernerhin ist es durch Einsetzen von [1] in [8] und umgekehrt, leicht zu zeigen, dass die Systeme [1] und [8] im Sinne beschränkter Lösungen mindestens auch im Kreise [6] äquivalent sind. Indem wir die ersten m Gleichungen [8] in Bezug auf die ersten m Unbekannten lösen, finden wir nach einigen Transformationen

$$x(n) = f(n) + \sum_{t=1}^{\infty} \overset{(m)}{\Gamma}(n,\, t;\, \lambda)\, f(t), \qquad (n = 1, 2, 3 \ldots) \qquad [11]$$

wo

$$\overset{(m)}{\Gamma}(n,\, t;\, \lambda) = \frac{\overset{(m)}{D}\left(\begin{matrix} n \\ t \end{matrix} \middle| \lambda\right)}{\overset{(m)}{D}(\lambda)} \qquad [12]$$

und wo

$$\overset{(m)}{D}(\lambda = \begin{vmatrix} 1 - \lambda L(11) & \ldots & -\lambda L(1\, m) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & & \\ -\lambda L(m\, 1) & \ldots & 1 - \lambda L(mm) \end{vmatrix},$$

$$\overset{(m)}{D}\left(\begin{matrix} n \\ t \end{matrix} \middle| \lambda\right) = \begin{vmatrix} \lambda L(nt) & -\lambda L(n\, 1) & \ldots & -\lambda L(nm) \\ \lambda L(1\, t) & 1 - \lambda L(11) & \ldots & -\lambda L(1\, m) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots & \ldots\ldots\ldots\ldots & & \ldots\ldots\ldots\ldots \\ \lambda L(mt) & -\lambda L(m\, 1) & \ldots & -1 \lambda L(mm) \end{vmatrix} \qquad [13]$$

(zum Unterschied von den gebräuchlichen Zeichen Γ und $\Gamma^{(m)} \equiv \Gamma_{(m)}$, verwenden wir für die neue Resolvente die Bezeichnung $\overset{(m)}{\Gamma}$ und setzen ebenso D statt D).

Es lässt sich auf verschiedene Weise zeigen, dass

$$\overset{(m)}{\Gamma}(n,\, t;\, \lambda) = \overset{(m+s)}{\Gamma}(n,\, t;\, \lambda) \qquad [14]$$

für eine beliebige ganze positive Zahl s gilt, insbesondere kann s auch unendlich sein; ferner, indem wir $\overset{(\infty)}{\Gamma} = \Gamma$ und $\overset{(\infty)}{D} = D$ setzen, erhalten wir

$$\Gamma(p,\, q;\, \lambda) = \frac{D\left(\begin{matrix} p \\ q \end{matrix} \middle| \lambda\right)}{D(\lambda)} = \frac{\lambda K(pq) - \lambda^2 \sum_{t=1}^{\infty} \begin{vmatrix} K(pq) & K(pt) \\ K(tq) & K(tt) \end{vmatrix} + \ldots}{1 - \lambda \sum_{t=1}^{\infty} K(tt) + \ldots} \qquad [15]$$

$$(p, q = 1, 2 \ldots)$$

Zu bemerken ist, das $D\left(\begin{matrix}p\\q\end{matrix}|\lambda\right)$ und $D(\lambda)$ im allgemeinen nur formell existieren, doch können sie in gewissen Fällen ganze transzendente Funktionen vom Parameter λ sein und dann artet $\Gamma(p, q; \lambda)$ in die Resolvente von Fredholm aus.

Betrachtet man die Determinanten, die aus $\overset{(m)}{D}(\lambda)$ durch Ränderung von links mit Spalten von Elementen $\lambda L(pq)$ und von oben mit Zeilen von Elementen $\lambda L\ (pq)$ erhalten werden, so lassen sich alle Formeln des Fredholmschen Apparats erhalten und somit gilt auch die ganze Theorie von Fredholm für den Kreis [6] und folglich auch letzterdings fürs Innere des Kreises [5].

Es wäre nicht überflüssig, einige Grundmomente zu betonen, wobei wir die übliche Terminologie beibehalten, jedoch hier in etwas allgemeinerem Sinne verstanden.

Der Rang der Wurzel (des Eigenwerts) der Gleichung $\overset{(m)}{D}(\lambda)=0$ ist endlich und nicht höher als seine Vielfachheit; in der Nähe des Koordinatenanfangs gibt es keinen einzigen Eigenwert; die Eigenwerte im Kreise [5] können keine Häufungsstellen haben.

Ist λ kein Eigenwert, so hat das unhomogene System [1] eine einzige beschränkte Lösung $x(n)$, die durch die Formel [11] bestimmt wird (ausser beschränkten Lösungen kann es für System [1] noch weitere geben); für ein homogenes System ist im gegebenen Fall $x(n)=0$ bei $n=1, 2, 3\ldots$ die einzige beschränkte Lösung.

Ist jedoch λ ein Eigenwert vom Rang α, so hat das homogene System [1] α linear unabhängige Lösungen und die allgemeine Lösung ist

$$x(n)=\sum_{s=1}^{\alpha} C_s x_s(n), \qquad [16]$$

wo

$$x_s(n)=\frac{\overset{(m)}{D}\left(\begin{matrix}p_1 \cdots p_{s-1}\, n p_{s+1} \cdots p_\alpha\\ q_1 \cdots\cdots\cdots\cdots q_\alpha\end{matrix}|\lambda\right)}{\overset{(m)}{D}\left(\begin{matrix}p_1 \cdots\cdots\cdots\cdots p_\alpha\\ q_1 \cdots\cdots\cdots\cdots q_\alpha\end{matrix}|\lambda\right)}, \qquad (s=1, 2, 3\ldots) \quad [17]$$

wobei der Zähler und Nenner hier die obenerwähnten veränderten Determinanten sind. Endlich muss bei gleichen Voraussetzungen für das Vorhandensein beschränkter Lösungen eines homogenen Systems die folgende notwendige und hinreichende Bedingung erfüllt sein

$$\sum_{n=1}^{\infty} f(n)\, x_s^*(n)=0, \qquad (s=1, 2\ldots\alpha) \quad [18]$$

wo $x_s^*(n)$ die Eigenfunktionen eines adjungierten homogenen Systems sind; die allgemeine Lösung hat hier die Gestalt

$$x(n)=f(n)+\sum_{t=1}^{\infty} \overset{(m)}{\Gamma}_\alpha(n, t; \lambda) f(t)+\sum_{s=1}^{\alpha} C_s x_s(n), \qquad (n=1, 2\ldots) \quad [19]$$

wo

$$\overset{(m)}{\Gamma}(n, t; \lambda)=\frac{\overset{(m)}{D}\left(\begin{matrix}n p_1 \cdots p_\alpha\\ t q_1 \ldots q_\alpha\end{matrix}|\lambda\right)}{\overset{(m)}{D}\left(\begin{matrix}p_1 \cdots p_\alpha\\ q_1 \cdots q_\alpha\end{matrix}|\lambda\right)}$$

und wo $x_s(n)$ die Lösungen eines entsprechenden homogenen Systems sind.

Die Transformation des Systems [1] ins System [8], die als Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchungen diente, ist jedoch beiweitem nicht die einzige. Es ist z. B. möglich das System [1] in ein System vom Typus [8] zu transformieren, wo die konstante Zahl m durch die entsprechend gewählte Funktion $\varphi(n)$ ersetzt werden darf, welche positive und ganze Werte annimmt usw.; insbesondere lässt sich manchmal $\varphi(n)=n$ oder $\varphi(n)=m$ bei $1\leqslant n\leqslant m$ und $\varphi(n)=n$ bei $n>m$ setzen usw.

Unsere Behandlungsweise des Systems [1] gilt ebensogut für viele weitere Systeme und auch für Integralgleichungen. Vorliegender Bericht ist am 16. X. 1933 im Stekloff'schen physikalisch-mathematischen Institut der Akademie der Wissenschaften vorgetragen worden.

Stekloff'sches physikalisch-mathematisches Institut der Akademie der Wissenschaften.
Leningrad.

Eingegangen d. 21. IX. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] F. Riesz. Acta Mathematica, 41, 1916—1918. — T. H. Hildebrandt. Acta Mathematica, 51, 1928. — S. Banach. Théorie des opérations linéaires. Warszawa, 1932.
[2] Б. М. Коялович. Изв. Физ.-мат. инст. АН, т. III, 1928. — Р. О. Кузьмин. Труды Физ.-мат. инст. АН, т. II, 3, 1931. — Б. М. Коялович. Труды физ.-мат. инст. АН, т. II, 4, 1932. — Hellinger u. Toeplitz. Enzykl. der math. Wiss., Bd. II, 3, 13.

МАТЕМАТИКА

А. И. ПОПОВ

О НЕКОТОРЫХ РЯДАХ

(*Представлено академиком И. М. Виноградовым 31 VIII 1934*)

1. В настоящей заметке мы указываем два типа рядов, которые, если не ошибаемся, в литературе до сего времени не встречались. Эти ряды могут быть выведены различными приемами из формул суммирования, аналогичных формуле Пуассона, а также из эквивалентных им теорем преобразования θ-функций. В дальнейшем, $N_\alpha(n)$ есть коэффициент при x^n в разложении

$$\left(1+2\sum_{n=1}^{\infty}x^{n^2}\right)^{\alpha}$$

по степеням x.

2. Примером ряда первого типа является следующий

$$\frac{\pi^{\nu+\frac{1}{2}}\cdot x^{\nu}}{\Gamma\left(\nu+\frac{1}{2}\right)}\left[1+\sum_{n=1}^{\infty}N_{2\nu}(n)\,e^{-2\pi\sqrt{nx}}\right]=1+x^{\nu+\frac{1}{2}}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{N_{2\nu}(n)}{(x+n)^{\nu+\frac{1}{2}}}. \qquad [1]$$

$$R(\nu)>-\frac{1}{2};\quad x>0$$

Так, для $\nu = 1$, находим

$$2\pi x \cdot \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} N_2(n)\, e^{-2\pi\sqrt{nx}} \right] = 1 + x^{3/2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{N_2(n)}{(x+n)^{3/2}}, \qquad [2]$$

где $N_2(n)$ есть, вообще, учетверенная разность между числом делителей n вида $4k+1$ и $4k+3$.

При $\nu = \frac{1}{2}$ находим известное разложение $\operatorname{cotg} h\pi x$ на простейшие дроби. Совершенно очевидно, что при малых x удобна для вычисления правая часть подобных равенств,* а при больших — левая.

3. В качестве примера рядов второго типа укажем такой (частный случай):

$$\frac{e^{-2\pi\sqrt{\alpha\beta}}}{\sqrt{\alpha}} + \sum_{n=1}^{\infty} N_2(n) \frac{e^{-2\pi\sqrt{\beta(n+\alpha)}}}{\sqrt{n+\alpha}} = \frac{e^{-2\pi\sqrt{\beta\alpha}}}{\sqrt{\beta}} + \sum_{n=1}^{\infty} N_2(n) \frac{e^{-2\pi\sqrt{\alpha(n+\beta)}}}{\sqrt{n+\beta}}. \qquad [3]$$

$$\alpha > 0; \quad \beta > 0$$

Здесь, следовательно, имеем равенство вида

$$\psi(\alpha, \beta) = \psi(\beta, \alpha),$$

как и для соответствующих θ-рядов.

4. Ряды указанных двух типов могут быть чрезвычайно обобщены, но получающиеся результаты имеют весьма громоздкий вид.

Можно указать еще несколько типов подобных рядов;** источник их тот же. Доказательства не представляют затруднений, а потому мы их опускаем.

Ленинградский машиностроительный институт.

Поступило 20 IV 1934.

MATHEMATIK

ÜBER EINIGE REIHEN

Von A. POPOV

(*Vorgelegt von I. Vinogradow, Mitglied der Akademie, d. 31. VIII. 1934*)

ZUSAMMENFASSUNG

Der Verfasser gibt die Reihen [1—3].

Maschinenbau-Institut. Leningrad.

Eingegangen d. 20. IV. 1934.

---

* Так как можно воспользоваться разложением по степеням x.

** С другими коэффициентами, вместо $N_\alpha(n)$.

ФИЗИКА

Я. С. СЕДОВ и А. Н. ФИЛИППОВ

ОПТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ InBr и InJ

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 8 X 1934*)

В то время как спектры поглощения и флюоресценции паров галоидных солей таллия изучены уже сравнительно давно (1), соответствующие спектры паров галоидных солей редких металлов индия и галлия лишь недавно сделались объектами исследования. В своих опубликованных в 1933—1934 гг. работах Петрикальн и Гохберг (2), а также Мишер и Верли (3), подробно описывают и разбирают спектры поглощения галоидных солей индия и галлия. Мишер и Верли (3) исследовали также и фотодиссоциацию паров InBr и InJ и пришли к заключению, что, тогда как диссоциация молекулы InJ с переводом атома индия в возбужденное состояние ^2S может быть осуществлена светом с длинами волн 1850—2000 Å, для аналогичной диссоциации InBr необходимы длины волн короче 1850 Å. Целью настоящей работы, которая была начата еще до появления статей Мишера и Верли, являлось также изучение оптической диссоциации молекул InBr и InJ. Препараты этих солей готовились путем непосредственного воздействия соответствующих галоидов на металлический индий, находившийся в избытке, причем реакция проводилась при отсутствии воздуха в той же кварцевой кюветке, которая употреблялась для наблюдений. Полученная галоидная соль подвергалась многократной дистилляции при откачке ртутным диффузионным насосом. Для предохранения кюветки от проникновения в нее паров ртути между насосом и кюветкой помещались две ловушки, охлаждавшиеся жидким воздухом. После дистилляции соли и тщательного обезгаживания кюветки, последняя отпаивалась. Для получения достаточной упругости паров исследовавшихся галоидных солей, кюветка нагревалась электрической печью, позволявшей получать температуры до 600° С. Возбуждение производилось искрами и дугами между электродами из различных металлов. Свет этих источников с помощью светосильной кварцевой линзы концентрировался внутрь кюветки. Уже первые попытки возбуждения паров InJ увенчались успехом. При освещении их светом различных искр получилось фиолетовое свечение, которое при спектральном разложении оказалось состоящим из линий индия с длинами волн 4101.8 и 4511.3 Å ($5^2P_{1/2,\,3/2} — 6^2S_{1/2}$). Эффективными оказались очень многие искры; наиболее сильное свечение вызывалось искрами между алюминиевыми, таллиевыми и железными электродами; из искр, вызывавших сравнительно слабое свечение, можно отметить никелевую. При включении между кюветкой и искрой желатинового фильтра или пластинки исландского шпата, поглощавшей длины волн короче 2200 Å, свечение пропадало. Из этих опытов можно было заключить, что длинноволновая граница области поглощения, соответствующей процессу

$$InJ + h\nu \rightarrow In^* + J$$

(здесь h есть постоянная Планка, ν — частота возбуждающего света и In^* атом индия в состоянии ^2S), меньше 2200 Å. Изучение зависимости интенсивности фиолетового излучения от температуры показало, что оно появляется при 280°С и при 450° достигает максимума; при

увеличении температуры свыше 450° фиолетовой пучок, не ослабляясь заметно в яркости, укорачивался. При больших температурах и продолжительных экспозициях в спектре флюоресценции паров InJ, полученном с помощью светосильного кварцевого спектрографа, удалось обнаружить помимо линий 4102 и 4511 еще резонансную серию около 4100 Å и ряд диффузных полос в области у 3300 Å. Подробное описание этих явлений явится предметом особой заметки. Для более точного определения длинноволновой границы области возбуждения был использован метод скрещенных спектров. Для разложения ультрафиолетового света в спектр, проектировавшийся внутрь кюветки, был построен кварцфлюоритовый монохроматор со светосилой 1:6. Пользуясь этим монохроматором удалось наблюдать оптическую диссоциацию от лучей со следующими длинами волн:

Al	1856—62 (5)	Zn	2026 (5)
	1935 (10)		2062 (2)
	1990 (8)		2100 (1)
		Cd	2144 (1)

В скобках указаны оцененные по десятичной шкале интенсивности флюоресценции.

Необходимо отметить, что диссоциация от лучей с длинами волн 2100 и 2144 Å наблюдалась лишь при сравнительно высоких температурах: 400—450°C. Принимая во внимание, что линия кадмия 2195 не вызывала свечения, длинноволновая граница области возбуждения может быть принята равной 2170 ±30 Å.

Возбуждение паров InBr привело также к положительным результатам. Состоящее из линий 4102 и 4511 Å фиолетовое свечение появлялось при температуре в 290°C, при 350—400° достигало своего максимума и при 550° превращалось в яркое флюоресцирующее пятно на поверхности сосудика. Здесь эффективными оказались лишь искры между алюминиевыми, кадмиевыми и таллиевыми электродами. Наиболее сильная флюоресценция вызывалась алюминиевой искрой. Искры между электродами из Cu, Zn, Pb, Bi, Sn, W, Ta, Fe, Co, Ni свечения не вызывали. С помощью кварцфлюоритового монохроматора длинноволновая граница области возбуждения InBr была найдена равной 1960 ±30 Å. Пользуясь установленными длинноволновыми границами областей возбуждения можно было вычислить теплоты диссоциации. Для InBr теплота диссоциации оказывается равной 75.5 ± 2.5 Kcal/Mol (3.3 ± 0.1 V); для InJ 62 ± 2 Kcal/Mol (2.7 ± 0.1 V). Эти числа находятся в согласии с определенными путем интерполяции Бутковым (4). Если для длинноволновой границы области возбуждения InJ принять 2080 ± 20 Å, считая что граница 2170 является смещенной вследствие температурного эффекта (5), то теплота диссоциации этого соединения оказывается равной 67 ± 2 Kcal/Mol (2.9 ± ± 0.1 V).

Научно-исследовательский физический
институт Ленинградского государственного
университета им. А. С. Бубнова.

Поступило
8 X 1934.

PHYSICS

OPTICAL DISSOCIATION OF InBr AND InI

By J. SEDOV and A. FILIPPOV

(*Communicated by S. Wawilow, Member of the Academy, 8. X. 1934*)

While the absorption and fluorescence spectra of halogen salts of thallium were studied circumstantially already some years ago (1), the corresponding spectra of halogen salts of indium and gallium were investigated only in recent days. Petrikaln and Hochberg (2) as well as Miescher and Wehrli (3) in their articles published in 1933—1934 give a detailed description and analysis of the absorption spectra of indium and gallium halogen salts. Miescher and Wehrli (3) studied also the photodissociation of InBr and InI vapours. They found that the dissociation of InI molecule with the transition of In atom into the excited state ^2S can be effected by wave-lengths of 1850—2000 Å. A similar dissociation of InBr may be produced by wave-lengths <1850 Å. The purpose of this research, which had been begun before the publication of Miescher and Wehrli's articles, consisted also in the investigation of the optical dissociation of InBr and InI molecules. These salts were prepared by direct action of the corresponding halogens on the excess of metallic indium. The reaction proceeded in the quartz cell used for the observations. The halogen salts thus obtained were multiply distilled under the action of a mercury diffusion pump. To safeguard the cell from mercury vapours, two liquid air traps were placed between the pump and the cell. After the distillation of the salt and a thorough warming of the cell, the latter was sealed off. To obtain a sufficient pressure of the halogen salt vapours, the cell was warmed by an electrical furnace that allowed to reach 600° C. The vapours were excited by different metal sparks and arcs. A powerful quartz lens concentrated the light of these sources inside the cell. Already the first attempts of InI excitation were successful. The illumination of its vapours by the light of different sparks produced a violet luminescence. An analysis with the aid of a spectrograph showed that it consisted of indium lines with the wave-lengths of 4101.8 and 4511.3 Å ($5^2P_{1/2,3/2}$—$6^2S_{1/2}$). Several sparks were found to be efficacious. The strongest luminescence was produced by the aluminium, thallium, and iron sparks. One of the sparks. producing a comparatively feeble luminescence was the nickel one. When a gelatine filter or a plate of Iceland spar absorbing the wave-lengths <2200 Å was included between the cell and the sparks, the luminescence vanished. These experiments showed that the long-wave limit of absorption corresponding to the process

$$InI + h\nu \rightarrow In^* + I$$

(where h is Planck's constant, ν is the frequency of the exciting light, In* is the indium atom in ^2S state) is <2200 Å. The examination of the temperature dependence of the violet luminescence showed that it begins at 280° C and reaches a maximum at 450°. At the temperatures $<450°$ the violet pencil was shortened. At high temperatures and long exposures the fluorescence spectrum of InI examined with a powerful quartz spectrograph showed, besides the lines 4102 and 4511, also a resonance series at 4100 Å

Å and a set of diffuse bands in the region of 3300 Å. A detailed description of these phenomena will be given in a special article. More exactly the long-wave limit of excitation was determined by the method of crossed spectra. To resolve the ultra-violet light into a spectrum projected inside the cell, a quartz-fluorite monochromator with an effective aperture of 1:6 was build. This monochromator allowed to observe optical dissociation produced by the following wave-lengths:

Al	1856—62	(5)	Zn	2026	(5)
	1935	(10)		2062	(2)
	1990	(8)		2100	(1)
			Cd	2144	(1)

The figures in brackets indicate the intensities of the fluorescence estimated on a decimal scale.

It is to be noted that the wave-lengths of 2100—2144 Å produced dissociation only at comparatively high temperatures: 400—450° C. Taking into consideration that the cadmium line 2195 did not produce luminescence, the long-wave limit of absorption (excitation) may be considered to be 2170 ± 30 Å.

The excitation of InBr vapours gave also positive results. Violet luminescence consisting of 4102 and 4511 Å lines appeared at the temperature of 290° C and reached a maximum at 350—400° C. At 550° C it was transformed into an intense fluorescent spot on the surface of the cell. Only aluminium, cadmium, and thallium sparks were found to be efficacious in this case. Maximum fluorescence was produced by the aluminium spark. Cu, Zn, Pb, Bi, Sn, W, Ta, Fe, Co, and Ni sparks did not produce any fluorescence. The quartz-fluorite monochromator allowed to determine the long-wave limit of absorption as equal to 1960 ± 30 Å.

The long-wave limits of absorption thus found allowed to calculate the heat of dissociation. The heat of dissociation of InBr was found to be 75.5 ± 2.5 Kcal/Mol (3.3 ± 0.1 V); that of InI 62 ± 2 Kcal/Mol (2.7 ± 0.1 V). These values agree with those interpolated by Butkow ([4]). If we assume that the long-wave limit of InI excitation is 2080 ± 20 Å, and the value 2170 is displaced in consequence of a temperature effect ([5]), the heat of dissociation of this compound will be 67 ± 2 Kcal/Mol (2.9 ± 0.1 V).

Institute of Physics,
Leningrad University.

Received
8. X. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] A. Terenin. ZS. f. Phys., **44**, 713, 1927. — K. Butkow u. A. Terenin. ZS. f. Phys., **49**, 228, 1928. — K. Butkow. ZS. f. Phys., **58**, 232, 1929. [2] A. Petrikaln u. J. Hochberg. ZS. f. Phys., **86**, 214. 1933; **87**, 311, 1934. [3] E. Miescher u. M. Wehrli. Helv. Phys. Acta, **7**, 298, 1934; **7**, 331, 1934; ZS. f. Phys., **87**, 310, 1934. [4] К. Бутков. Труды Гос. опт. института, **8**, № 79, 1932. K. Butkow. Trans. Opt. Inst. Leningrad, 8, No 79, 1932. [5] G. H. Visser. Physica, **9**, 115, 285, 1929.

ФИЗИКА

Л. ГРОШЕВ

СПЕКТРАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФОТОТОКА В СОЛЯХ, ОКРАШЕННЫХ КОЛЛОИДАЛЬНО-РАСПРЕДЕЛЕННОЙ МЕДЬЮ

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 1 IX 1934*)

Известно, что при включении молекул или мельчайших частиц вещества в среду с большой диэлектрической постоянной связи между отдельными электрически-заряженными элементами включенных частиц становятся слабее.

Отсюда следует, что в этом случае должно наблюдаться уменьшение работы выхода электронов, т. е. смещение красной границы фотоэффекта в сторону длинных волн.

Весьма подходящим объектом для подобного рода исследований являются кристаллы щелочно-галоидных солей, содержащие коллоидально-распределенный металл [синяя, фиолетовая, красная каменная соль, окрашенная коллоидальным натрием; красные кристаллы NaCl, KCl, окрашенные коллоидальною медью ([1])]. Здесь, при обычных методах окрашивания, металл выделяется внутри кристалла, не приходя в соприкосновение с воздухом, благодаря чему устраняется возможность образования на поверхности металлических частиц каких-либо пленок. Электроны, срываемые светом с частиц металла, могут поэтому непосредственно попадать в диэлектрик и двигаться в нем под влиянием внешнего электрического напряжения. Таким образом, применяя обычную методику для измерения внутреннего фотоэффекта, можно при освещении кристалла обнаружить фототок. Нами было промерено спектральное распределение фототока в кристаллах NaCl (естественные) и KCl (синтетические), содержащих коллоидально-распределенную медь. Такие кристаллы весьма легко получаются по следующему методу: кристалл выдерживается некоторое время при 700° (температируется) в присутствии паров меди, затем через него при 600°—700° пропускается ток ([2]). При этом, кроме атомарных центров щелочного металла, возникают еще коллоидальные ([1]) частички меди. Первые могут быть уведены из кристалла обратным электрическим полем, вторые остаются внутри кристалла и вызывают его красную окраску.

Исследуемый кристалл с нанесенными на шлифованные грани графитовыми электродами и двумя полированными гранями, через которые производилось освещение узким пучком монохроматического света (монохроматор Хильджера), помещался в герметически закрытый сосуд с $CaCl_2$; монохроматический пучек не заполнял всего сечения кристалла. К кристаллу прикладывалось напряжение около 500 V. Для измерения фототоков применялся электрометр Эдельмана [компенсационный метод для кристаллов с Cu и метод натекания — для атомарно-окрашенных (см. ниже)]. Кристалл освещался ленточной лампой „осрам“.

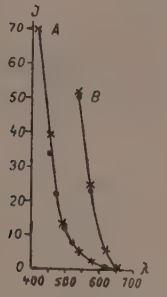
Энергия падающего на кристалл монохроматического света измерялась с помощью селенового фотоэлемента (с запорным слоем);* эти измерения производились непосредственно до и после измерения фототока.

Применявшиеся для опытов кристаллы были настолько густо окрашены, что поглощали практически весь падающий на них свет, вследствие чего можно было обойтись без пересчета на поглощенную энергию.

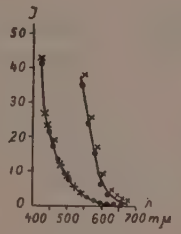
* Фотоэлемент был проградуирован (по сравнению с термоэлементом) в Государственном оптическом институте.

Так как измеряемые фототоки весьма малы (в десятки и сотни раз — в зависимости от длины волны — меньше токов для атомарно окрашенных кристаллов) и измерения производились без охранного кольца и при комнатной температуре, приводимые ниже результаты нужно рассматривать как предварительные.

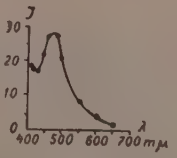
Кривая **A** (фиг. 1) дает спектральное распределение фототока для кристалла NaCl. По ординате отложены в условных единицах фототоки (с учетом темновых), отнесенные на единицу падающей энергии, по оси абсцисс — длины волн. Кривая **B** представляет длинноволновый



Фиг. 1. — Abb. 1.



Фиг. 2. — Abb. 2.



Фиг. 3. — Abb. 3.

конец кривой **A** в увеличенном в десять раз масштабе. Кривая была промерена в двух направлениях — от длинных волн к коротким (точки) и в обратном направлении (крестики); при этом между отдельными измерениями делались паузы в 10—15 минут, в течение которых кристалл затемнялся. Расположение точек показывает достаточно хорошую повторяемость измерений. Экстраполяция кривой к оси абсцисс дает значение длинноволновой границы около 630 mμ.

Для другого красного кристалла NaCl получена подобная же кривая; граница лежит около 600 mμ.

Аналогичные результаты получаются для кристаллов KCl (фиг. 2). Точки на кривой дают значения фототоков при первом измерении, крестики — при измерении на следующий день.

Для контроля была промерена кривая спектрального распределения фототока для атомарно окрашенной (лучами рентгена) каменной соли. Кривая обнаруживает типичный максимум атомарного распределения, лежащий между 460 и 470 mμ. Тот же максимум наблюдается и в кристаллах, в которых иногда удается получать наряду с коллоидными частицами также и атомарные (фиг. 3).

Для получения повторяемых результатов в этих случаях, кристалл между отдельными измерениями освещался красным светом (в отсутствие внешнего поля).

Вышеприведенные кривые спектрального распределения фототока в кристаллах с коллоидально-распределенной медью не соответствуют кривым оптического поглощения ([1]) [см. также измерения Гиулаи ([3]) и Хильша и Оттмера ([4]) на синих и фиолетовых кристаллах NaCl, окрашенных коллоидальным натрием].

Заключение

Было промерено (в видимой части) спектральное распределение фототока в кристаллах щелочно-галоидных солей, содержащих коллои-

дально-распределенную медь, и получены данные о границе фотоэффекта с меди в NaCl и KCl (около 600 mμ). Так как граница фотоэффекта с меди в вакуум лежит около 300 mμ, можно заключить о значительном смещении красной границы в сторону более длинных волн* и о соответствующем уменьшении работы выхода электронов при переходе с коллоидальных частиц меди в диэлектрик.

Физико-математический институт
им В. А. Стеклова Академии Наук СССР.
Ленинград.

Поступило
27 VIII 1934.

PHYSIK

ÜBER DIE SPEKTRALE VERTEILUNG DES PHOTOSTROMES IN KOLLOIDAL VERFÄRBTEN ALKALIHALOGENIDKRISTALLEN

Von L. GROŠEV

(*Vorgelegt von S. Wawilow, Mitglied der Akademie, d. 1. IX. 1934*)

Wird ein Molekül oder ein Molekülaggregat in ein Medium von hoher Dielektrizitätskonstante eingeschlossen, so werden bekanntlich die wirkenden Kräfte zwischen den einzelnen elektrisch geladenen Elementen merklich herabgesetzt.

Es folgt daraus, dass in diesem Falle eine Verminderung der Abtrennungsarbeit der Elektronen, d. h. eine Verschiebung der roten Grenze des Photoeffektes nach den längeren Wellen hin zu erwarten ist.

Am besten geeignet für die entsprechenden Untersuchungen erweisen sich Alkalihalogenidkristalle, in denen das Metall in kolloidaler Form verteilt ist [blaues, violettes, rotes Na-verfärbtes Steinsalz; rote, mit kolloidalem Kupfer verfärbte NaCl- und KCl-Kristalle (1)]. Es scheidet sich nämlich in diesem Falle, bei den üblichen Methoden der (s. g. additiven) Verfärbung, das Metall im Inneren des Kristalles ohne Luftzutritt aus, wodurch die etwaige Bildung einer Oberflächenschicht vermieden wird.

Die Elektronen, die bei Belichtung von den Metallteilchen losgerissen werden (Oberflächenphotoeffekt), können deshalb unmittelbar in das Dielektrikum gelangen und bei angelegter Spannung im Kristall als Photostrom nachgewiesen werden.

Wir haben die spektrale Verteilung dieses Photostromes an einigen NaCl-(natürliches Steinsalz) und KCl-(synthetischen) Kristallen gemessen, die kolloidal verteiltes Kupfer enthielten. Solche Kristalle gewinnt man leicht, indem man durch einen (in Gegenwart von Cu-Dampf bei etwa 700° getemperten) bis zu 600—700° erwärmten Kristall einen elektrischen Strom lässt (2). Es werden dabei, ausser den sich stets dabei ausscheidenden atomaren Farbzentren des Alkalimetalles, noch kolloidale Kupferteilchen gebildet (1). Bei Umschaltung der Stromrichtung werden die ersteren völlig aus dem Kristall herausgetrieben, die kolloidalen Teilchen bleiben aber zurück und verursachen die erwähnte intensive rubin rote Färbung des Kristalles (2).

Zur Messung kamen Kristalle, die auf zwei gegenüberliegenden geschliffenen Seiten mit Graphitelektroden versehen waren; sie wurden in ein hermetisch verschlossenes Gefäss mit etwas $CaCl_2$ gebracht. Ein schmales monochromatisches Lichtbündel (Glas-monochromator von Hilger) fiel durch das Fenster des Gefässes auf die polierte Fläche des Kristalls. Dabei

* Подобное смещение красной границы при фотоэффекте с серебра в NaCl и в слюду было получено также Н. Калабуховым другим методом (5).

wurde darauf geachtet, dass das Lichtbündel schmäler, als der Querschnitt des Kristalls sei. Die angelegte Spannung betrug etwa 500 V.

Zur Strommessung wurde ein Elektrometer von Edelmann angewandt [Kompensationsmethode für die Cu-haltigen, bzw. Aufladungsmethode für die atomar gefärbten (vgl. unten) Kristalle].

Zur Bestrahlung der Kristalle diente eine Wolframband-Lampe (Osram).

Die Energie des Lichtbündels wurde mit einer Selensperrschichtphotozelle * gemessen; diese Messungen wurden unmittelbar vor und nach den Strommessungen ausgeführt.

Die zur Untersuchung kommenden Cu-haltigen Kristalle waren sehr intensiv gerfärbt und absorbierten praktisch die ganze auffallende Energie; darum konnte die Umrechnung auf die absorbierte Energie vermieden werden.

Da die Stromwerte sehr klein waren (etwa 10^2-mal kleiner, als bei atomar verfärbten Kristallen), und die Messungen ohne Schutzring bei Zimmertemperatur durchgeführt wurden, dürfen die unten angeführten Resultate nur als vorläufige betrachtet werden.

Kurve **A** der Abb. 1 (S. 379) zeigt die spektrale Verteilung des Photostromes für einen tiefroten NaCl-Kristall. Die Stromwerte (die Dunkelströme ausgeschlossen), bezogen auf die auffallende Energie, sind in willkürlichen Einheiten auf den Ordinaten-, die Wellenlängen auf den Abszissenachsen aufgetragen.

Das langwellige Ende der Kurve **A** ist in zehnfacher Vergrösserung als Kurve **B** ebenfalls in der Abb. 1 eingezeichnet. Die Messungen wurden in zwei Richtungen ausgeführt, and zwar von den langen Wellen zu den kürzeren hin (Punkte) und in der entegegengesetzten Richtung (Kreuze). Wie aus den Kurven ersichtlich ist, sind die Messungen gut reproduzierbar. Zwischen den einzelnen Messungen wurden Pausen von etwa 10—15 Minuten gemacht, wobei die Belichtung des Kristalles ausgeschaltet wurde. Durch Extrapolieren zu langen Wellen hin ergab sich der Schnittpunkt mit der Abszissenachse bei etwa 630 mμ, für einen anderen Kristall aber, der denselben Verlauf der spektralen Verteilung aufwies bei etwa 600 mμ. Analoge Resultate erhält man für Cu-haltige KCl-Kristalle (Abb. 2). (Es sind hier die Stromwerte bei der ersten Messung durch Punkte, bei der zweiten Messung (einen Tag später) durch Kreuze vergezeichnet).

Zur Kontrolle wurde die Kurve der spektralen Verteilung des Photostromes für atomar verfärbtes (durch Röntgenstrahlen) NaCl ausgemessen. Die Kurve zeigt den bekannten Verlauf mit einem Maximum bei etwa 460—470 mμ. In einigen Fällen gelingt es, gleichzeitig atomare und kolloidale Farbzentren zu erzeugen; hier haben wir eine Überlagerung der entsprechenden Kurven des Photostromes (Abb. 3). Um in diesem Falle die Resultate reproduzieren zu können, wurde der Kristall zwischen den einzelnen Messungen, bei Abschaltung des äusseren Feldes mit rotem Licht belichtet.

Die Kurven der spektralen Verteilung des Photostromes in Kristallen, die kolloidales Kupfer enthalten, zeigen keine Übereinstimmung mit den entsprechenden Absorptionskurven (1) [vgl. auch die Messungen von Gyulai (3) bzw. Hilsch und Ottmer (4) an blauen bzw. violetten (kolloidales Na) Steinsalzkristallen].

Zusammenfassung

Es wurde die spektrale Verteilung des Photoeffektes (im Sichtbaren) in Alkalihalogenidkristallen, die kolloidal-verteiltes Kupfer enthielten,

* Die Photozelle wurde im Staatlichen Optischen Institut durch Vergleich mit einer Thermosäule geeicht.

gemessen, und Angaben für die rote Grenze des Photoeffektes von Kupfer in Steinsalz und in KCl gewonnen (etwa 600 mμ). Da der entsprechende diesbezügliche Wert im Vakuum etwa 300 mμ beträgt, so lässt sich daraus auf eine erhebliche Rotverschiebung der Grenze * bzw. auf eine entsprechende Verminderung der Abtrennungsarbeit der Elektronen beim Übergang von kolloidalen Kupferteilchen ins Dielektrikum schliessen.

Stekloff'sches physikalisch-mathematisches Institut der Akademie der Wissenschaften der UdSSR. Leningrad.

Eingegangen d. 27. VIII. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] С. Арцыбышев. ДАН, III, 20, 1934. S. Arcybyšev. C. R. Acad. Sci. URSS, III, 23, 1934. [2] С. Арцыбышев, В. Южакови Л. Милковская. ДАН, № 8, стр. 157, 1933. S. Arcybyšev, V. Južakov u. L. Milkovskaja. C. R. Acad. Sci. URSS, № 8, p. 157, 1933. [3] Gyulai. ZS. f. Physik, **35**. 411, 1926. [4] Hilsch und Ottmer. ZS. f. Physik, **39**, 644, 1926. [5] N. Kalabuchov. ZS. f. Phys., **92**, 143, 1934.

ФИЗИКА

С. А. АРЦЫБЫШЕВ, Л. Б. МИЛКОВСКАЯ и М. В. САВОСТЬЯНОВА

О ВЛИЯНИИ ОСВЕЩЕНИЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ И РАСПАД КОЛЛОИДОВ НАТРИЯ В КАМЕННОЙ СОЛИ

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 21 IX 1934*)

Работая с окрашенными кристаллами каменной соли, мы обнаружили некоторые новые явления, которые, по нашему мнению, могут иметь определенный интерес с точки зрения выяснения процессов образования коллоидов в кристаллах щелочно-галоидных солей.

Мы в своих опытах пользовались исключительно кристаллами естественной каменной соли, окрашенными аддитивно током, причем катодом служил металлический натрий.** В зависимости от того, на каких энергетических уровнях располагаются электроны добавочных атомов натрия, получаются различные разновидности аддитивной окраски.

Если электроны расположены в так называемой полосе U энергетических уровней, то кристалл совершенно бесцветен, но дает резко выраженное поглощение в ультрафиолете с максимумом при 192 mμ (6.4 V). Частицы, дающие это поглощение, носят название U-центров (2).

Подобную „окраску" мы получаем следующим способом: сначала красим кристалл под током, а затем, изменив направление тока, обесцвечиваем его. U-центры неподвижны в электрическом поле (2), поэтому они остаются в кристалле, который после упомянутых операций становится вновь совершенно прозрачным для видимого света, но обладает теперь новой полосой поглощения в ультрафиолете.***

Если электроны располагаются на более высоких уровнях полосы F (K-центры), то получается желтая окраска с максимумом поглощения при 465 mμ (2.4 V). Такие кристаллы получаются при окраске током при невысоких температурах от 550 до 600° и при быстром охлаждении в темноте.

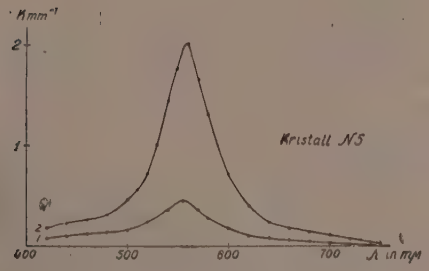
* Eine analoge Verschiebung der roten Grenze des Photoeffektes von Ag in NaCl bzw. Glimmer wurde von N. Kalabuchow mit einer anderen Methode beobachtet (5).

** Аддитивная окраска получается в том случае, если кристаллическая решетка соли содержит излишние атомы натрия (1).

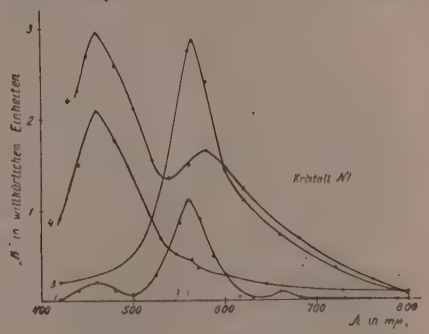
*** Об изменении поглощения в ультрафиолете в окрашенных под током кристаллах см. (3).

Более интенсивную окраску можно получить при температуре окраски от 650 до 750°, но такие кристаллы после остывания обычно имеют синий, или фиолетовый цвет, благодаря тому, что при остывании атомарно распределенный натрий собирается в мельчайшие частицы, образуя внутри соли металлический коллоид. Коллоидные частицы могут быть весьма различных размеров, чем обусловливается различная окраска таких кристаллов ([4]). Коллоидальные частицы мы будем называть *K*-центрами.

Чтобы коллоидально окрашенный кристалл вновь превратить в атомарно окрашенный, можно поступить следующим образом: отколоть от кристалла пластинку толщиной в 1—2 мм, нагреть ее в течение 20—



Фиг. 1. — Abb. 1.



Фиг. 2. — Abb. 2.

30 секунд в печи при 650° и быстро перенести на кусок парафина. Атомарный натрий „замораживается“ внутри кристалла, давая интенсивную яркожелтую окраску.

При нагревании желтой соли в ней опять образуются коллоиды. Так, например, пластинка желтой соли при нагревании до 380° даст весьма однородный коллоид фиолетового цвета с максимум поглощения при 560° mμ.

Надо заметить, что в окрашенных током кристаллах есть *U*-центры, так что мы работали всегда с кристаллами, содержащими или одни *U*-центры или *U*-центры в комбинации с *F*- и *K*-центрами.

1. Перейдем теперь к нашим наблюдениям. Если взять кристалл, содержащий одни *U*-центры, и подвергнуть его действию ультрафиолетовых лучей (по нашим наблюдениям таким же образом действуют и X- и γ-лучи), то он окрашивается в интенсивный желтый цвет, давая все тот же максимум поглощения при 462 mμ. При нагревании такой кристалл обесцвечивается ([2]), хотя он и содержит излишние атомы натрия. (По Полю кристалл с *U*-центрами имеет недостаток ионов хлора, которые заменены электронами.)

Обесцвечивание происходит однако только в том случае, когда в кристалле нет *F*- или *K*-центров. Если же эти центры существуют, то они играют роль „затравок“, вызывая образование коллоидальных частиц из излишних атомов натрия. Это можно показать следующим способом: из середины окрашенного кристалла выкалываются две пластинки около 1.5 мм толщиной каждая, и одна из них освещается в течение полутора минут светом мощной алюминиевой искры. После этого пластинки нагреваются в течение одной минуты в печи при 380°. Обе они становятся фиолетовыми, причем освещенная пластинка окрашивается значительно интенсивнее. После шлифовки и полировки пластинки фотометрировались с помощью монохроматора и селенового фотоэлемента. На фиг. 1 при-

ведены полученные кривые поглощения. Мы видим, что поглощение освещенной пластинки примерно в четыре раза больше, чем у не освещенной.

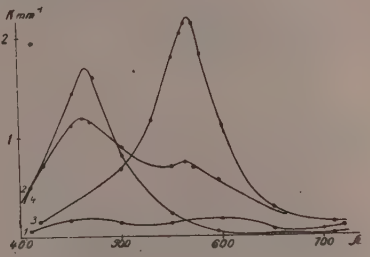
В других опытах промерялась только одна пластинка, которая предварительно превращалась в фиолетовую нагреванием до 380°. После того как первая кривая была снята, пластинка освещалась алюминиевой искрой, вновь нагревалась до 380° и опять фотометрировалась. Особый станочек, устроенный перед выходной щелью монохроматора, гарантировал измерение кристалла всегда в одном и том же положении. Поглощение кристалла после освещения и вторичного нагревания всегда возрастало.

Результаты нескольких опытов приведены в следующей таблице:

№ по пор.	№ кристалла	Положение максимума поглощения в mμ		Максимальный коэффициент поглощения на мм		Обработка кристалла
		до освещения алюминиевой искрой	после нагревания и вторичного освещения алюминиевой искрой	до освещения алюминиевой искрой	после нагревания и вторичного освещения алюминиевой искрой	
1	2	3	4	5	6	7
1	1	560	565	0.22	0.568	Окрашен при 580° и нагреванием превращен в фиолетовый. Затем освещен искрой 2 мин. и вновь нагрет при 380°
2	5a	555		0.46		Окрашен при 640°. Пластинки выколоты из середины, где были расположены рядом. Пластинка 5b освещалась искрой 1.5 мин. и вместе с 5a нагревалась при 380° в течение 1.5 мин.
	5b		558		2	
3	10	560	560	0.58	0.98	Окрашен при 500° и нагреванием превращен в фиолетовый. После первого промера освещен искрой 5 мин. и нагрет вторично до 380°
4	7a	560		1.44		Окрашен при 640° и последующей закалкой превращен в желтый. Пластинка 7b освещалась 2 мин. искрой и вместе с 7a нагревалась при 380°. Цвет обеих пластинок фиолетовый.
	7b		560		2	
5	6a	560		0.26		Окрашен при 660°. Выколотые пластинки закалены, желтые. Пластинка 6b освещена искрой 1.5 мин. и вместе с 6a нагрета при 380°.
	6b		560		0.65	

Приведенные в таблице данные показывают, что F- и K-центры действительно служат своего рода затравками, в присутствии которых возбужденные атомы натрия, связанные с U-электронами, при нагревании коагулируют.

2. Второе явление, которое мы наблюдали, был быстрый распад коллоидальных частиц под влиянием освещения алюминиевой искрой с превращением их в F-центры. Подобные явления наблюдались уже раньше в области видимого света [5]. Если между кристаллом и искрой поместить пленку желатины (граница поглощения около 230 mμ), то эффекта рассасывания не наблюдается.



Фиг. 3. — Abb. 3.

На фиг. 2 приведены результаты серии опытов, произведенных с пластинкой каменной соли, выколотой из кристалла, окрашенного при 580°. Кривая 1, дающая поглощение этой пластинки, кроме максимума при 560° mμ имеет еще два слабых максимума при 460 и 660 mμ. После освещения искрой в течение одной минуты коллоидальный максимум сильно уменьшился, но взамен появился интенсивный атомарный максимум при 465 mμ (кривая 2). После нагревания при 380° атомарный максимум исчезает, зато вновь появляется коллоидальный максимум при 565 mμ, только на этот раз значительно более интенсивный, чем раньше (кривая 3). Наконец, после вторичного освещения, коллоидальный максимум в значительной мере ослабляется, а взамен вырастает атомарный максимум, более интенсивный, чем после первого освещения. Надо думать, что при вторичном освещении возбуждается новая порция U-центров, создавая добавочные F-центры.

На фиг. 3 приведена подобная же серия опытов, причем исходным материалом служила коллоидально окрашенная серая соль, содержащая коллоидальные частицы всевозможных диаметров (кривая 1). После длительного и интенсивного освещения искрой вырастает атомарный максимум, коллоиды рассасываются (кривая 2). После нагревания кристалла при 350°, атомарный натрий переходит в коллоидальный с максимумом поглощения при 570 mμ. Затем пластинка подверглась действию лучей радия в течение суток. Оказывается, эти лучи действуют и в этом случае аналогично лучам ультрафиолетовым (кривая 4).

Никаких заключений количественного характера из наших опытов сделать еще нельзя, так как дозировка освещения была примитивная, свет не спектрально-разложенный и, что важнее всего, наличное число U-центров в кристалле не определялось.

Физико-математический институт
им. В. А. Стеклова Академии Наук СССР.
Ленинград.

Поступило
2 IX 1934.

ÜBER DEN EINFLUSS VON BELICHTUNG AUF BILDUNG, BZW. ZERFALL DES NATRIUM-KOLLOIDS IM STEINSALZ

Von S. ARCYBYŠEV (ARZYBYSCHEW), L. MILKOVSKAJA und M. SAVOSTJANOVA

(*Vorgelegt von S. Wawilow, Mitglied der Akademie, d. 21. IX. 1934*)

Im Laufe unserer Arbeiten über die kolloidale Verfärbung der Steinsalzkristalle trafen wir auf einige neue Erscheinungen, die unseres Erachtens zur Klärung des Vorganges der Kolloidbildung in Alkalihalogenidkristallen beitragen können.

Zur Untersuchung kamen natürliche Steinsalzkristalle, die additiv durch Stromdurchgang (1) verfärbt wurden; als Kathode diente metallisches Natrium.* Die Elektronen der Natriumatome können dabei auf verschiedenen Energiestufen gelagert sein, man unterscheidet darum verschiedene Arten der additiven Farbzentren.

Besetzen die Elektronen die Energiestufen der sogen. *U*-Bande, so ist der Kristall gänzlich farblos, weist aber eine scharf ausgeprägte Absorptionsbande im Ultravioletten mit einem Maximum bei 192 mμ (6.4 Volt) auf. Die Träger dieser Absorptionsbande werden *U*-Zentren genannt (2).

Diese Zentren können auf folgende Weise erhalten werden: der Kristall wird mit Strom verfärbt, die sich dabei bildenden atomaren Farbzentren werden bei Stromumschaltung aus dem Kristall herausgetrieben, wodurch er wiederum farblos erscheint. Die *U*-Zentren sind dagegen nach Hilsch und Pohl (2) im elektrischen Felde unbeweglich, daher bleiben sie im Kristall bestehen. Auf solche Weise kann man Kristalle gewinnen, die nur *U*-Zentren enthalten (3).

Werden die Elektronen auf höheren Niveauflächen der sogen. *F*-Bande gelagert (*F*-Zentren), so erhält man die wohlbekannte gelbe Färbung des atomar verteilten Natriums mit einen Absorptionsmaximum bei 465 mμ (2.4 Volt). Derartige Kristalle erhält man durch Verfärbung bei nicht zu hoher Temperatur (etwa 550—600°) und schnellem Abkühlen im Dunkeln.

Bei höherer Verfärbungstemperatur (etwa 650—750°) erhält der Kristall nach Abkühlen eine blaue oder violette Farbe, die durch Zusammenballen des atomar verteilten Natriums in grössere „kolloidale" Komplexe (die wir *K*-Zentren nennen wollen) verursacht wird. Diese Teilchen können verschiedener Grösse sein, wodurch die mannigfaltigen Farben des kolloidal-verfärbten Steinsalzes verursacht werden (4).

Um einen kolloidalverfärbten Kristall wieder in einen atomarverfärbten zu verwandeln, kann man folgendermassen verfahren: man spaltet vom Kristall eine Platte von 1—2 mm Dicke ab, erhitzt sie binnen 20—30 Sekunden im elektrischen Ofen bei 650° und versetzt sie rasch auf ein Stück Paraffin. Das atomare Natrium wird in dem Kristall „eingefroren" und ergibt eine intensiv gelbe Färbung.

Bei Erhitzung des so gewonnenen gelben Salzes bilden sich wiederum Kolloide (vgl. Tabelle, №№ 4 und 5).

In den durch Strom gefärbten Kristallen sind stets *U*-Zentren vorhanden, so dass wir immer mit Kristallen, die entweder nur *U*-Zentren, oder, neben ihnen, auch *F*- und *K*-Zentren enthielten, arbeiten mussten.

* Additive Verfärbung tritt ein, wenn das Kristallgitter des Salzes überschüssige Natriumatome enthält (1).

Jetzt gehen wir zu unseren Beobachtungen über.

1. Bekanntlich nimmt ein Kristall, der nur *U*-Zentren enthält, bei Belichtung mit ultravioletten Strahlen eine intensiv-gelbe Farbe an, und zwar mit demselben wohlbekannten Absorptionsmaximum bei 465 mμ. (Nach unseren Beobachtungen findet dieselbe Erscheinung statt auch bei Bestrahlung mit Röntgen- und γ-Strahlen). Bei Erwärmung wird ein solcher Kristall farblos (²), obgleich er überschüssige Natriumatome enthält. (Nach Hilsch und Pohl leidet ein Kristall mit *U*-Zentren an einem Mangel an Chlorionen, die durch Elektronen ersetzt werden.)

Die Entfärbung erfolgt aber nach unseren Beobachtungen nur in dem Falle, wenn im Kristall sich weder *F*- noch *K*-Zentren vorfinden. Sind solche aber schon vorhanden, so rufen sie eine Bildung von kolloidalen Teilchen aus den überschüssigen Natriumatomen hervor.*

Dieses kann folgendermassen veranschaulicht werden:

Aus der Mitte der gefärbten Kristalle werden 2 Platten von 1.5 mm Dicke herausgespalten. Eine von ihnen wird während anderthalb Minuten mit dem Licht eines starken Aluminiumfunkens beleuchtet. Darauf werden beide Platten während einer Minute im elektrischen Ofen bei 380° erhitzt. Beide werden violett, wobei aber die belichtete Platte eine viel intensivere Färbung erhält. Auf Abb. 1 (S. 383) werden die erhaltenen Absorptionskurven (lichtelektrische Photometrie mit Selenphotozelle, einfache Zerlegung) dargestellt. Wir ersehen aus ihnen, dass die Absorption der belichteten Platte ungefähr viermal grösser ist, als die der nicht belichteten.

Bei anderen Versuchen wurde nur eine violettverfärbte Platte verwandt. Nachdem die erste Absorptionskurve bestimmt war, wurde die Platte mit einem Aluminiumfunken belichtet, wieder bis 380° erhitzt und noch einmal ihr Absorptionsspektrum gemessen. Ein besonderes Gestell, das vor dem Austrittsspalte des Monochromators befestigt wurde, gewährleistete Unveränderlichkeit der Lage des Kristalls bei allen Messungen. Die Absorption des Kristalls stieg jedesmal nach Belichtung und Erhitzung. Die Resultate einiger Versuche gibt umstehende Tabelle wieder.

Die in der Tabelle veranschaulichten Befunde zeigen, dass die *F*-und *K*-Zentren gewissermassen als Keime wirken, in deren Anwesenheit die mit den *U*-Elektronen verbundenen Natriumzentren bei Erhitzung zusammenballen können.

2. Die zweite von uns beobachtete Erscheinung besteht in einer Zersetzung der kolloidalen Zentren, wenn mit einem Aluminiumfunken belichtet, und deren Umwandlung in *F*-Zentren. [Ähnliche Erscheinungen wurden schon früher im Gebiet des sichtbaren Lichtes beobachtet (⁵). Hier sind aber die ultravioletten Strahlen wirksam: setzt man zwischen Kristall und Funken eine Gelatineschicht mit der Absorptiousgrenze etwa 230 mμ, so bleibt die Erscheinung aus.]

Auf der Abb. 2 sind die Ergebnisse einer Reihe von Versuchen dargestellt, die an einer aus dem bei 650° gefärbten Kristall herausgespaltenen Steinsalzplatte vorgenommen wurden. Die Absorptionskurve dieser Platte weist ausser einem Maximum bei 560 mμ noch zwei schwächere Maxima bei 460 und 660 mμ auf. Nach einer minutenlangen Belichtung ging das kolloidale Maximum stark zurück, dafür aber zeigte sich ein intensives atomares Maximum bei 465 mμ (Kurve 2). Nach einer Erhitzung bei 380° verschwindet das atomare Maximum, es erscheint aber wieder ein

* An synthetischen NaCl-Kristallen ist diese Erscheinung nicht beobachtet worden.

№	Kristallnummer	Lage des Absorptionsmaximums in mμ: vor Belichtung mit Al-Funken	Lage des Absorptionsmaximums in mμ: nach Erwärmung und nachfolgender Belichtung mit Al-Funken	Maximaler Absorptionskoeffizient in mm: vor Belichtung mit Al-Funken	Maximaler Absorptionskoeffizient in mm: nach Erwärmung und nachfolgender Belichtung mit Al-Funken	Behandlung des Kristalls
1	2	3	4	5	6	7
1	1	560	565	0.22	0.568	Gefärbt bei 580° und durch Erhitzung in violett verwandelt. Darauf mit dem Funken 2 Min. lang belichtet und aufs neue erhitzt bis 380°
2	5a	555		0.46		Gefärbt bei 640°. Die Platten aus der Mitte des Kristalls herausgespalten, wo sie nebeneinander gelegen waren. Die Platte 5b wurde mit dem Funken 1.5 Min. lang belichtet u. mit 5a zusammen 1.5 Min. lang bei 380° erhitzt.
	5b		558		2	
3	10	560	560	0.58	0.98	Gefärbt bei 500° und durch Erhitzung in violett verwandelt. Nach der ersten Messung 5 Min. lang mit dem Funken belichtet und zum zweiten Mal bis 380° erhitzt.
4	7a	560		1.44		Gefärbt bei 640° und durch nachfolgendes „Abschrecken" in gelb verwandelt. Die Platte 7b wurde 2 Min. lang mit dem Funken belichtet und zusammen mit 7a bis 380 erhitzt. Die Farbe beider Platten ist violett.
	7b		560		2	
5	6a	560		0.26		Gefärbt bis 660°. Die herausgespaltenen Platten „abgeschreckt", Farbe — gelb. Die Platte 6b 1.5 Min. lang mit dem Funken belichtet und mit der Platte 6a bis 380° erhitzt.
	6b		560		0.65	

kolloidales Maximum bei 565 mμ, dieses Mal noch viel intensiver, als vorher (Kurve 3). Endlich, nach einer zweiten Belichtung geht das kolloidale Maximum bedeutend zurück, aber dafür wächst von neuem das atomare Maximum an und zwar viel intensiver, als nach der ersten Belichtung

Man muss annehmen, dass nach der zweiten Belichtung eine neue Anzahl von *U*-Zentren erregt wird, wobei neue *F*-Zentren gebildet werden.

Auf Abb. 3 ist eine analoge Versuchsreihe dargestellt. Als Grundmaterial diente ein grauverfärbtes Salzplättchen, das kolloidale Teilchen von verschiedensten Durchmessern enthielt. Nach andauernder und intensiver Funkenbelichtung steigt das atomare Maximum, die kolloidalen Teilchen lösen sich auf (Kurve 2). Nach der Erhitzung des Kristalls bei 350° verwandelt sich das atomare Natrium in kolloidales, mit einem Absorptionsmaximum bei 570 mμ. Darauf wird die Platte 24 Stunden lang der Einwirkung von Radium-Strahlen ausgesetzt. Es erweist sich, dass diese Strahlen durchaus analog den ultravioletten wirken (Kurve 4).

Es dürfen aus unseren Versuchen keine quantitativen Schlussfolgerungen gezogen werden, weil die Dosierung der Belichtung durchaus primitiv war; das Licht der Funken wurde nicht spektral zerlegt, und, was besonders wichtig ist, die Anzahl der *U*-Zentren im Kristall wurde nicht festgestellt. Dennoch scheint uns der Schluss erlaublich, dass die Elektronen der *U*-Zentren in den beobachteten Erscheinungen eine erhebliche Rolle spielen dürften.

Stekloff'sches physikalisch-mathematisches Institut der Akademie der Wissenschaften der UdSSR. Leningrad.

Eingegangen d. 2. IX. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] S. Арцыбышев, В. Южаков и Л. Милковская. ДАН, 1933, стр. 157. S. Arcybyšev, V. Južakov u. L. Milkovskaja. C. R. Acad. Sci. URSS, 1933, p. 157. — E. Rexer. ZS. f. Physik, Bd. 70, 150, 1931. [2] R. Hilsch u. R. W. Pohl. Nachrichten d. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen, № 46, 1933; № 52, 1933. [3] S. Arcybyšev et Toporec. Journal de Physique (im Druck). [4] M. Savostjanova. ZS. f. Physik, 64, 262, 1930. [5] R. Hilsch u. R. W. Pohl. ZS. f. Physik, Bd. 87, 84, 1933. — М Савостьянова и А. Топорец. ДАН, 1934, II, 225. M. Savostjanova u. A. Toporec., C. R. Acad. Sci. URSS, 1934, II, 228.

ХИМИЯ

А. Д. ПЕТРОВ и Т. Н. БОГОСЛОВСКАЯ

К ВОПРОСУ О ХИМИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ВОЛЬТОЛОВЫХ МАСЕЛ

(*Представлено академиком А. Е. Фаворским 22 VIII 1934*)

В имеющейся литературе по вольтоловым маслам ([1]) приводится детальное описание свойств этих масел (особенно ценных, как известно, вследствие пологой температурной кривой вязкости); иногда даются отрывочные сведения по условиям воздействия разрядов, но весьма глухо говорится о химизме процесса, о влиянии на его протекание химической природы сырья и о путях и характере полимеризации углеводородов различных классов.

Имеются лишь гипотетические, не подтвержденные экспериментальными данными соображения:

1) О полимеризации олефинов в насыщенные углеводороды нафтенового ряда:

$$\left.\begin{matrix} R_I \cdot CH = CH \cdot R_{II} \\ R_I \cdot CH = CH \cdot R_{II} \end{matrix}\right\} = \begin{matrix} R_I \cdot CH - CH \cdot R_{II} \\ | \quad\quad | \\ R_I \cdot CH - CH \cdot R_{II} \end{matrix} \qquad (I)$$

2) О конденсации углеводородов парафинового ряда в более высокомолекулярные углеводороды парафинового же ряда с отщеплением водорода:

$$C_nH_{2n+2} + C_mH_{2m+2} = H_2 + C_{n+m}H_{2(n+m)} + 2 \qquad (II)$$

3) О конденсации олефинов с ароматическими углеводородами в алкил-ароматические углеводороды (2), по уравнению:

$$CH_3(CH_2)_n \cdot CH = CH_2 + C_6H_6 = CH_3 \cdot (CH_2)_n \cdot CH_2 \cdot CH_2C_6H_5 \qquad (III)$$

и наконец в недавней работе Сент-Оней (3) на примере бензола и гексана было показано, что действие разрядов уже в первый период протекания процесса выражается весьма сложной совокупностью разнообразных реакций, которые схематически могут быть выражены нижеследующим образом:

Бензол
- а) полимеризация . . . . . дигидрофенил
- в) дегидрогенизация . . . . . дифенил и водород
- с) крэкинг по связи C — C . . . ацетилен
- реакция гидрирования . . . . этилен, этан

Гексан
- а) дегидрогенизация . . . . . гексен I
- в) крэкинг по связи C — C . . . пропилен, пропан
- с) присоединение насыщенных углеводородов к ненасыщенным
  - насыщенные углеводороды $> C_9$
  - пропилен . . . . . метан + ацетилен
  - пропан . . . . . метан + этилен

В случае углеводорода олефинового ряда — этилена, было констатировано, что первыми ступенями полимеризации являются: бутилен I и гексилен I, наряду с которыми вследствие побочных реакций дегидрогенизации и гидрогенизации были получены: ацетилен, водород, бутан.

Не определялись еще выхода и температурные коэффициенты вязкости полимеров (масел), получаемых в стандартных условиях из углеводородов различных классов и отсутствует даже сравнительная характеристика как исходного сырья фракций нефти, получаемых прямой разгонкой (и лишенных или почти лишенных олефиновых и ароматических углеводородов) и крэкинг-продуктов с высоким содержанием олефиновых и ароматических углеводородов. Стремясь восполнить указанный пробел, мы провели в стандартных условиях (при напряжении 7 500 V, частоте 1 000 герц и длительности 6 часов) ряд опытов неполной полимеризации с последующей отгонкой исходного сырья. Опыты велись с крэкинг-керосином и керосином прямой гонки, рядом индивидуальных углеводородов (октилен, гексадецен, кумол, метилнафталин, триметилциклогексан, декалин, додекан), а также некоторыми смесями.

Своей задачей мы при этом поставили лишь сравнительную характеристику высоко-молекулярных полимеров, получаемых из различных видов сырья, отложив изучение образующихся по побочным реакциям продуктов распада (крэкинга), а также первых ступеней реакций полимеризации и конденсации, до дальнейшего этапа исследования. Это ограничение рамок исследования позволило нам ставить опыты в простейшей аппаратуре: в охлаждаемой водой стеклянной трубке, вмещавшей 35 см³ жидкого исходного продукта, который во время опыта находился под вакуумом в 45 мм и вспенивался током непрерывно подаваемого водорода.

Общие результаты исследования могут быть резюмированы нижеследующими положениями. Процесс вольтализации характеризуется не только реакциями полимеризации и конденсации (распространяющимися на углеводороды всех классов) исходных углеводородов, но и реакциями крэкинга и конденсации продуктов распада. Сырьем для получения вольтоловых масел могут быть как масла, так и более низкокипящие керосиновые фракции нефтей и первичных смол.

По выходу полимеров (масел) 1-е место принадлежит олефинам (до 60%), 2-е место — нафтеновым и парафиновым углеводородам (23—28%)

и 3-е место — углеводородам ароматического ряда (15%). По абсолютной же величине вязкости получаемых масел имеет место обратное соотношение: на 1-м месте стоят ароматические углеводороды, на 2-м — нафтены и на 3-м — олефины и углеводороды метанового ряда. По индексу же вязкости 1-е место принадлежит олефинам и парафиновым углеводородам, 2-е — нафтенам и 3-е — углеводородам ароматического ряда.

Носителями вязкости вольтоловых масел являются высокополимеризованные полициклические углеводороды ароматического и нафтенового рядов, уже небольшие количества которых (вполне аналогично „полярным компонентам" природных смазочных масел) сообщают вольтализированному маслу (его олефиново-парафиновой „растворяющей среде") высокую вязкость.

Так как углеводороды олефинового и парафинового рядов являются лишь „растворяющей средой" и не в состоянии дать высоко вязких продуктов, то перед вольтализацией к ним необходимо добавлять известное количество нафтеновых (предпочтительно) или ароматических углеводородов. Варьируя количество добавляемых нафтеновых или ароматических углеводородов мы можем получать масла желаемой степени вязкости при больших или меньших затратах электроэнергии и с более высокими или более низкими индексами вязкости. Чем выше молекулярный вес исходного сырья, тем ниже (при прочих равных условиях) затраты энергии на получение вольтализированных масел. Расход энергии также тем ниже, чем выше содержание нафтеновых и ароматических углеводородов, но чем выше содержание в исходном сырье этих углеводородов, тем менее благоприятным будет индекс вязкости получаемого продукта. Отсюда, оптимальный (по расходу энергии и качеству получаемой продукции) состав исходного сырья находится на пересечении кривых: 1) падения расхода энергии на 1° повышаемой вязкости с ростом содержания нафтенов или ароматов в исходном сырье и 2) изменения индекса вязкости продукта с уменьшением содержания нафтенов или ароматов в исходном сырье.

ЧАСТЬ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ

Опыт № 1. Исходное сырье крэкинг-керосин с установки Винклер-Коха в Грозном. Аппаратура описывается в статье Г. Я. Тарасова.* Длительность этого и последующего опытов 6 часов, напряжение 7 500 V, частота 1000 периодов.

Константы, характеризующие керосин, таковы. Т. к. 158—294°. Удельный вес 0.840. Ароматических + непредельных углеводородов 37.6%. Иодное число 48. Вязкость при 20° — 2.88, при 50° — 1.68 (всюду в этой статье дается вязкость, измеренная вискозиметром Оствальда). Анилиновая точка до обработки H_2SO_4 — 58°.5.

Полученный продукт имел вязкость при 20° — 32.12; при 50° — 4.64. Продукт этот в количестве 110 г был разогнан. 1-я фракция, перегонявшаяся в пределах температур кипения исходного сырья, получена в количестве 60 г. 2-я фракция с т. к. > 294° (полимеры) — в количестве 50 г. Таким образом, выход полимеров („масел") составлял 45%. 1-я фракция удельный вес 0.773, $n_D^{20} = 1.4652$. Ароматических + непредельных углеводородов 10%. Иодное число 25.2. Анилиновая точка до обработки H_2SO_4 — 63°.2 и после обработки H_2SO_4 — 71°.5. 2-я фракция. Удельный вес 0.903. $n_D^{20} = 1.5190$. Ароматических + непредельных углеводородов 5%. Анилиновая точка до обработки H_2SO_4 — 91°.5.

Вязкость при 20° — 5788. при 50° — 612.3, при 100° — 45.19.

Это чрезвычайно вязкое при комнатной температуре масло перегонялось при 40 мм в пределах 180—290° примерно на 75%. Однако отгон в значительной степени потерял характеризующую фракцию высокую вязкость.

Вязкость фракции$_{40}$ 180—290° при 20° — 21.72 при 50° — 6.8.

Таким образом, полимеризация не только дает возможность получать вязкие, преимущественно насыщенного характера (по результатам обработки серной кисло-

* См. стр. 398.

№ опыта Exper. N	Наименование углеводорода Name of hydrocarbon	Вязкость полимеров с т. к. > 200° (или т. к. исходного углеводор. Viscosity of polymers with b. p. 200° (i. e. b. p. of initial hydrocarbon)			Выход полимеров в % Yield of polymers in %	Примечания Notes
		20°	50°	100°		
3	Октилен (каприлен), т. к 124—126° Octylene (caprylene), b. p. 124—126°	17.2	6.3	2.0	50	На фракцию с т. к. > 200° With regard to fraction with b. p. > 200°
4	Гексадиен (цетен), т. к. 146—154° при 15 мм . . . . . Hexadien (cetene), b. p. 146—154° at 15 mm	142.0	34.4	8.4	60	На продукт с т. к. > исходного углеводорода (154° при 15 мм) With regard to product with b. p. > initial hydrocarbon (154° at 15 mm)
5	Додекан,* т. к. 211—216° . . . Dodecane, b. p. 211—216°	11.43	5.00	2.02	23**	На продукт с т. к. 216° With regard to product with b. p. 216°
6	1. 2. 4 триметил-циклогексан, т. к. 140—155° . . . . . 1. 2. 4 trimethylcyclohexane, b. p. 140—155°	1928.0	128	12.7	28	На фракцию с т. к. > 200° With regard to fraction with b. p. > 200°
7	Промежуточная фракция с т. к. 155—200° (отогнанная из опыта № 6) . . . . . Intermediate fraction with b. p. 155—200° (distilled from exp. No 6)	42.0	9.9	2.7	15	На фракцию с т. к. > 200° With regard to fraction with b. p. > 200°
8	Декалин, т. к. 188—193° . . . . Decalin, b. p. 188—193°	13071.0	399	20.7	26	На фракцию с т. к. > 200° With regard to fraction with b. p. > 200°
9	Повторный оп. с фракцией 188—193° (отогнанной из опыта № 8) Repeated experiment with fraction 188—193° (distilled from exp. No 8)	928.0	71	9.0	20	На фракцию с т. к. > 200° With regard to fraction with b. p. > 200°
10	Кумол, т. к. 145° . . . . . Cumene, b. p. 145°	—	1143.0	29.0	17	На фракцию с т. к. > 200° With regard to fraction with b. p. > 200°
11	Метил-нафталин, т. к. 240—243° Methylnaphthaline, b. p. 240—243°	—	5000.0	55.3	15	На фракцию с т. к. > 243° With regard to fraction with b. p. > 243°
12	Повторный опыт с фракцией 240—243° (отогнанной из оп. № 11) . . . . . Repeated experiment with fraction 240—243° (distilled from exp. No 11)	—	4444.0	38.2	23	На фракцию с т. к. > 243° With regard to fraction with b. p. > 243°

* Приготовлен А. П. Мещеряковым и Д. Н. Андреевым по реакции Вюрца из гексилового спирта. Гексиловый спирт получался действием бутил-бромида на окись этилена.

Prepared by A. Meščeriakov and D. Andrejev by means of the Würtz reaction from hexyl alcohol. The hexyl alcohol was obtained by treating ethylene oxide with butyl bromide.

** Судя по бромному числу, примерно 20% полимеров состояли из углеводородов ненасыщенного характера.

Judging by the bromine value, approximately 20% of the polymers consisted of unsaturated hydrocarbons.

той и анилиновой точке) масла, но и облагораживает отгоняемое обратно исходное сырье — керосин, снижая в нем содержание непредельных и ароматических углеводородов.

Опыт № 2. Исходное сырье — керосин прямой гонки, лишенной непредельных и ароматических углеводородов обработкой серной кислотой.

Его константы: т. к. 170—310°, удельный вес 0.822, $n_D^{20} = 1.4583$. Анилиновая точка 70°.5, что отвечает примерно 45%-ному содержанию нафтеновых углеводородов Вязкость при 20° — 2.5, при 50° — 1.4.

Полимеризация этого керосина в тех же условиях дала продукт с вязкостью при 20° — 9.06 и при 50° — 3.99. Разгонка этого продукта дала следующие результаты. 1-я фракция (в границах кипения исходного сырья) — 43 г. 2-я фракция, полимеры (масла) — 13 г, следовательно общий выход масел здесь ниже — 35%. Более низкой оказалась и вязкость масла. Вязкость при 20° — 244.3, при 50° — 46.15, при 100° — 9.61, удельный вес масла 0.837, $n_D^{20} = 1.4979$. Анилиновая точка до обработки H_2SO_4 — 94°.

Отогнанная керосиновая фракция здесь, в отличие от первого опыта — увеличила содержание непредельных и ароматических углеводородов, количество которых поднялось от 0 до 10%. Удельный вес этого керосина $d_{20}^{20} = 0.826$; $n_D^{20} = 1.4579$. Анилиновая точка 66°.5.

Дальнейшие опыты №№ 3—12 ставились с индивидуальными углеводородами, представителями четырех основных классов углеводородов. Источником тока здесь уже служил мотор-генератор со стандартной частотой в 1000 герц. Условия полимеризации те же: длительность 6 часов, напряжение 7 500 V и сила тока (во вторичной цепи) 10—20 mA.

Результаты этих опытов сведены в таблице на стр. 392.

В приведенной таблице интересно отметить результаты повторных опытов (№№ 7, 9 и 12) над углеводородами, отогнанными из опытов по вольтализации, с несомненностью свидетельствующие о том, что процесс вольтализации заключается не только в реакциях полимеризации и конденсации, но и крэкинге (и вероятно изомеризации), весьма существенно сказывающихся на качественной и количественной характеристике вязкости конечного продукта.

В заключение был проведен ряд опытов с сырьем, характеризующимся большим содержанием непредельных и меньшим — ароматических углеводородов, нежели нефтяной крэкинг-керосин, а именно с обезфененной керосиновой фракцией (с т. к. 200—300°) первичной смолы ленинградских сланцев.

Опыт № 13. Выход полимеров с т. к. > 165° при 7 мм 30%. Вязкость при 20° — 1643.0, при 50° — 136, при 100° — 13.7.

Опыт № 14. Тот же керосин + 10% нафталина. Выход полимеров с т. к. > 170° при 7 мм 27%. Вязкость при 20° — 2286.0, при 50° — 168, при 100° — 15.8.

Как мы видим, добавление ароматического углеводорода дало продукт с увеличенной по абсолютной величине вязкостью, но с менее благоприятным коэффициентом вязкости.

Опыт № 15. Тот же керосин + крэкинг-керосин с установки Винклер-Коха (в отношении 1 : 1). Выход полимеров с т. к. > 165° при 7 мм 22%. Вязкость при 20° — 6071; при 50° — 339; при 100° — 25.6.

Опыт № 16. Для контроля (так как опыты, начиная с опыта № 3, велись с мотором-генератором высокой частоты и в несколько иных условиях, нежели опыты №№ 1—2) был проведен опыт с крэкинг-керосином с установки Винклер-Коха. Выход полимеров (масел) с т. к. > 165° при 7 мм 30%. Вязкость при 20° — 6071, при 50° — 343, при 100° — 24.3.

Результаты опытов №№ 13, 15 и 16 указывают на возможность и целесообразность компаундирования керосина сланцевой смолы с нефтяным крэкинг-керосином и на превалирование в смесях олефиновых и ароматических углеводородов реакции конденсации олефинов с ароматическими углеводородами перед полимеризацией их порознь.

В работе (характеристика результатов опытов №№ 1 и 2) принимала участие сотрудница Е. А. Пожильцева

Лаборатория химии топлива
Института органической химии
Академии Наук СССР.
Ленинград.

Поступило
2 VIII 1934.

ON THE PROBLEM OF THE CHEMISTRY OF VOLTOL OIL FORMATION

By A. PETROV and T. BOGOSLOVSKAJA

(Communicated by A. Favorskij, Member of the Academy, 22. VIII. 1934)

Current literature on voltol oils (1) contains detailed descriptions of the properties of these oils (especially valuable, as is well known, because of the slow rise of their viscosity-temperature curve), sometimes fragmentary information on the conditions for electrical treatment are given, but the chemism of the process, namely the influence of the chemical nature of the raw material on the course of the process and the methods and character of polymerization of the different classes of hydrocarbons are but very vaguely spoken of.

There exist only the following hypothetical considerations unconfirmed by experimental data:

1) On the polymerization of olefines to saturated hydrocarbons of the naphthene series:

$$\begin{matrix} R_I \cdot CH=CH\cdot R_{II} \\ R_I \cdot CH=CH\cdot R_{II} \end{matrix} = \begin{matrix} R_I \cdot CH-CH\cdot R_{II} \\ R_I \cdot CH-CH\cdot R_{II} \end{matrix} \qquad (I)$$

2) On the condensation of hydrocarbons of the paraffin series to hydrocarbons of higher molecular weight of the same paraffin series with the elimination of hydrogen:

$$C_nH_{2n+2} + C_mH_{2m+2} = H_2 + C_{n+m}H_{2(n+m)+2} \qquad (II)$$

3) On the condensation of olefines with aromatic hydrocarbons (2) according to the equation:

$$CH_3(CH_2)_n\cdot CH=CH_2 + C_6H_6 = CH_3(CH_2)_n\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \qquad (III)$$

and lastly in a recent work of St. Auney (3) it was shown on the examples of benzene and hexane that the action of discharges produces, already during the first period of the process, a most complicated combination of various reactions, which can be expressed by the following scheme:

Benzene
- a) polymerization . . . . . dihydrophenyl
- b) dehydrogenation . . . . . diphenyl and hydrogen
- c) cracking along the bond C — C . . . acetylene
- reaction of hydrogenation . . . . . ethylene, ethane

Hexane
- a) dehydrogenation . . . . . hexene I
- b) cracking along bond C — C . . . . propylene, propane
- c) addition of saturated hydrocarbons to unsaturated ones
- saturated hydrocarbons $>C_9$
- propylene . . . . . methane + acetylene
- propane . . . . . methane + ethylene

It was established that for ethylene, a hydrocarbon of the olefine series, the first stages of polymerization are butylene I and hexylene I, simultaneously with which there were obtained acetylene, hydrogen, and butane, as a result of accessory reactions of dehydrogenation and hydrogenation.

The yields and viscosity-temperature coefficients of the polymers (oils) obtained under standard conditions from hydrocarbons of different

classes have not yet been determined, and there do not even exist comparative characteristics of the initial raw material of the petroleum fractions obtained by direct distillation (with a complete or almost complete elimination of the olefinic and aromatic hydrocarbons) and of the cracking products with a high content of olefinic and aromatic hydrocarbons. For the purpose of filling up the above gap, we carried out a series of experiments of incomplete polymerization followed by distillation of the initial raw material, under standard conditions (voltage 7500 volts, frequency 1000 Hertz, duration 6 hours). The experiments were made with cracking kerosene and directly distilled kerosene by a number of specific hydrocarbons (octylene, hexadecene, cumene, methylnaphthaline, trimethylcyclohexane, decaline, dodecane) and also by some mixtures.

The purpose of our work was only to establish comparative characteristics of polymers of high molecular weight obtained from different kinds of raw materials, leaving the study of the products of destruction (cracking) formed during accessory reactions, and of the first stages of reactions of polymerization and condensation for future investigations. These limitations allowed us to carry out our experiments with the simplest apparatus, namely, in a water cooled glass tube containing 35 cm^3 of the initial liquid product, which was kept during the experiment in a vacuum of 45 mm and was frothed by a constant steam of hydrogen.

The general results of the investigations can be summarized as follows. The process of voltolization is not only characterized by reactions of polymerization and condensation (with regard to hydrocarbons of all classes) of the initial hydrocarbons but also by reactions of cracking and condensation of decomposition products. As raw product for voltol oil production can be used both oils and kerosene fractions of petroleum and primary tars.

The first place in the yield of polymers (oils) belongs to olefines (up to 60 per cent), the second place to naphthene and paraffin hydrocarbons (23—28 per cent), and the third belongs to hydrocarbons of the aromatic series (15 per cent). But as regards the absolute value of viscosity of the oils obtained, we have the inverse relationship. The aromatic hydrocarbons occupy the first place, the second belongs to naphthenes, and only the third to olefines and hydrocarbons of the methane series. As to the viscosity index, olefines, and paraffin hydrocarbons occupy the first place, naphthenes the second, and hydrocarbons of the aromatic series the third.

The carriers of the viscosity of voltol oils are the highly polymerized polycyclic hydrocarbons of the aromatic and naphthene series, whereof even a small admixture (in full analogy to the 'polar components' of natural lubricating oils) imparts a high viscosity to the voltolized oil (to its olefino-paraffin 'solvent medium').

As hydrocarbons of the olefine and paraffin series are only a 'solvent medium' and are incapable of producing products of high viscosity, it is therefore necessary to add to them before voltolization a certain quantity of naphthene (preferably) or aromatic hydrocarbons. By varying the quantity of naphthene or aromatic hydrocarbons added, we can produce oils of the desired degree of viscosity with a grater or less expenditure of electrical energy and of higher or lower indices of viscosity. The higher the molecular weight of the initial raw material the lower will be the expenditure of electrical energy for the production of voltolized oil (other things being equal). The expenditure of energy is also respectively the lower the greater the content of naphthene and aromatic hydrocarbons. But at the same

time, the higher the content of these hydrocarbons in the initial raw material the less favourable is the viscosity index of the resulting product. Hence the optimum composition of the initial raw material (with regard to the expenditure of energy and the quality of product produced) lies at the point of intersection of two curves: 1) the curve of the decrease in the expenditure of energy for each degree of increased viscosity with the rise in the content of naphthenes or aromatic hydrocarbons in the initial product and 2) the curve of the change of the viscosity index with the decrease in the content of naphthenes or aromatic hydrocarbons in the initial product.

EXPERIMENTAL PART

Experiment No 1. Initial product — cracking kerosene from the Winkler-Koch plant in Grozni. The apparatus is described in G. Tarasov's article.* Duration of this and following experiments was 6 hours, voltage, 7500 volts, frequency, 100 periods.

The constants characterizing the kerosene are as follows: boiling point 158—294°, specific gravity 0.840. Aromatic plus unsaturated hydrocarbons amounted to 37.6%. Iodine value 48. Viscosity at 20°—2.88, at 50°—1.68 (the viscosity given throughout this paper was measured by the Ostwald viscosimeter). Aniline point before treatment with H_2SO_4—58°.5.

The resulting product had a viscosity of 32.12 at 20° and 4.64 at 50°. 110 g of this product were subjected to fractional distillation.

Fraction I, distilled within the boiling range of the initial product, amounted to 60 g. Fraction II, with a boiling point 294° (polymers), amounted to 50 g. Thus the yield of polymers ('oils') equalled 45%.

Fraction I. Specific gravity 0.773; $n_D^{20} = 1.4652$; aromatic plus unsaturated hydrocarbons — 10%. Iodine value — 25.2. Aniline point before treatment with H_2SO_4 — 63°.2 and after treatment with H_2SO_4 — 71.°5.

Fraction II. Specific gravity 0.903; $n_D^{20} = 1.5190$; aromatic plus unsaturated hydrocarbons — 5%. Aniline point before treatment with H_2SO_4 — 91.5. Viscosity at 20° — 5788, at 50° — 612 3, at 100° — 45.19.

This oil, extremely viscous at room temperatures, was distilled about 75 per cent at 40 mm at temperatures of from 180° to 290°. The distillate, however, lost to a considerable degree the high viscosity characteristic of this fraction.

Viscosity of the fraction $_{40}180$—290° at 20°—21.72, at 50°—6.8.

Thus, polymerization not only makes it possible to produce viscous oils of a saturated character (according to the results of treatment with sulphuric acid and to the aniline point), but also refines the redistilled initial kerosene product by lowering its content of unsaturated and aromatic hydrocarbons.

Experiment No 2. Initial product was kerosene of direct distillation, freed of unsaturated and aromatic hydrocarbons by treatment with sulphuric acid.

Its constants: boiling point 170—310°; specific gravity — 0.822; $n_D^{20} = 1.4583$; aniline point — 70°.5, which approximately corresponds to a 45 per cent content of naphthene hydrocarbons. Viscosity at 20°—2 5, at 50° — 1.4.

Polymerization of this kerosene under similar conditions gave a product of a viscosity of 9.06 at 20° and of 3.99 at 50°. Fractional distillation of this product resulted in the following.

Fraction I (within the boiling range of the initial product) — 43 g. Fraction II polymers (oils) — 13 g. Consequently the total yield was in this case lower, namely 35%. The viscosity of the oil was also lower. Viscosity at 20°—244.3, at 50°—46.15, at 100°—9.61; specific gravity of the oil — 0.837; $n_D^{20} = 1.4979$. Aniline point before treatment with H_2SO_4—94°.

In this case the distilled kerosene fraction unlike the first experiment increased the content of unsaturated and aromatic hydrocarbons, whose content rose from 0 to 10 per cent. The specific gravity of this kerosene $d_{20}^{20} = 0.826$; $n_D^{20} = 1.4579$. Aniline point — 66°.5.

* See p. 401.

Further experiments Nos 3—12 were carried out with individual hydrocarbons — representatives of the four fundamental classes of hydrocarbons. The source of the electric current was in this case a dynamo of a standard frequency of 1000 Hertz. The conditions of polymerization were the same: duration 6 hours, voltage 7 500 V, and current strength (in the secondary circuit) 10—20 mA.

The results of these experiments are summarized in the above table (see p. 392).

It is interesting to note in this table the results of repeated experiments (Nos 7,9, and 12) with hydrocarbons distilled from voltolization experiments, which convincingly show the process of voltalization to consist not only in polymerization and condensation reactions, but also in cracking (and probably isomerization) with a very marked effect on the qualitative and quantitative characteristics of the final product.

In conclusion a number of experiments was carried out with raw materials characterized by a greater content of unsaturated and lesser content of aromatic hydrocarbons than the petroleum cracking kerosene, namely, with a phenol-freed kerosene fraction (with a boiling point of 200—300°) from the primary tar of the Leningrad schists.

Experiment No 13. The yield of polymers with boiling points > 165° at 7 mm was 30%. Viscosity at 20°— 1643.0, at 50°— 136, at 100°— 13.7.

Experiment No 14. The same kerosene plus 10% naphthaline. Yield of polymers with boiling point > 170° at 7 mm was 27%. Viscosity at 20°—2286.0; at 50°—168; at 100°—15.8.

As we see, an addition of aromatic hydrocarbon gave a product of increased absolute value of viscosity but with a less favourable viscosity coefficient.

Experiment No 15. The same kerosene plus cracking kerosene from the Winkler-Koch plant (in proportion 1 : 1). Yield of polymers with boiling point > 165° at 7 mm was 22%. Viscosity at 20° is 6071; at 50°—339; at 100°—25.6.

Experiment No 16. As all the experiments, beginning with the third, were carried out with a dynamo of high frequency and under somewhat different conditions than experiments Nos 1 and 2, a control experiment was carried out with cracking-kerosene from the Winkler-Koch plant. Yield of polymers (oils) with boiling point > 165° at 7 mm was 30%. Viscosity at 20°— 6071; at 50°— 343; at 100°— 24.3.

The results of experiments Nos 13, 15, and 16 show the possibility of advantageously compounding schist tar kerosene with petroleum cracking kerosene and the prevalence in the mixtures of olefinic and aromatic hydrocarbons of the condensation reaction of olefines with aromatic hydrocarbons before their separate polymerization.

The results of experiments No 1 and 2 were worked up by our collaborator E. Požilceva.

Laboratory of the Chemistry of Fuels,
Institute of Organic Chemistry,
Academy of Sciences of the USSR.
Leningrad.

Received
2. VIII. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] V. D. Friedrich. Ing., 65 (1921), 1171. — Wolf. Petroleum ZS., 16,95 (1929); Petroleum J., XXIX, No 40, p. 3—4 (1933). [2] ZS. f Elektrochemie, 1923, Bd. 29, S. 111. — Wissensch. Veröff. Siemens-Konzern, Bd. 5, S. 160 (1927); Bd. 8, S. 199 (1929). [3] St. Auney. Chimie et Industrie, 1933, p. 1011.

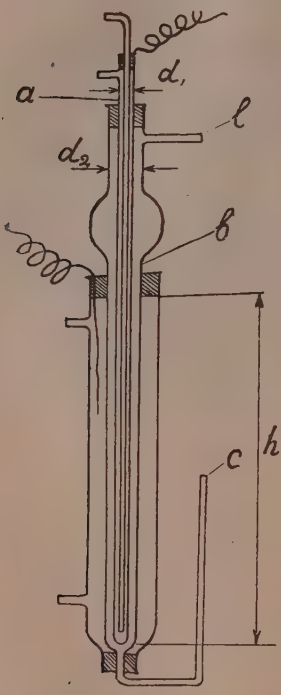
ХИМИЯ

Г. Я. ТАРАСОВ

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ

(*Представлено академиком А. Е. Фаворским 22 VIII 1934*)

Полимеризация жидких углеводородов под действием электрических разрядов освещена в литературе очень мало. В частности, нет подробных сведений о таком важном моменте процесса, как влияние электрического режима, температуры и давления. Известно только, что процесс ведется на переменном токе частотою 500—1000 периодов в секунду, напряжением 500 V, при давлении 60—70 мм Hg и температуре 70°, однако без указания причин, на основании которых выбраны именно эти, а не другие параметры. Не изучен также и химизм процесса.



Фиг. 1. — Fig. 1.

Настоящая работа ставит целью изучить влияние указанных факторов на примерах разного по составу сырья. Химическая сторона вопроса параллельно исследовалась А. Д. Петровым и Т. Н. Богословской.

Темой первого сообщения являются данные о влиянии электрического режима на вязкость продукта при прочих равных условиях, причем исходным сырьем взят крэкинг-керосин с установки Винклер-Коха.

Экспериментальная часть работы осуществлялась в приборе, аналогичном озонатору Сименса, схематически показанном на чертеже (см. фиг. 1).

Разряд в нем проходил в кольцевом пространстве между стеклянными трубками *a* и *b*. Туда же вводился и керосин, через нижний отросток *c*. Ток подводился через охлаждающую воду к внутренней и наружной трубке, как показано на чертеже. Высота реакционного пространства *h* равнялась 350 мм, расстояние между стенками трубок ~ 4 мм при диаметре внутренней 12 мм и наружной — 20 мм.

После заполнения прибора 20 см³ керосина верхний отросток *l* соединялся с масляным ваккуум-насосом, а нижний с водородным баллоном. Поступление водорода регулировалось краном точной регулировки так, чтобы давление в приборе всегда оставалось постоянным, равным 40—43 мм Hg.

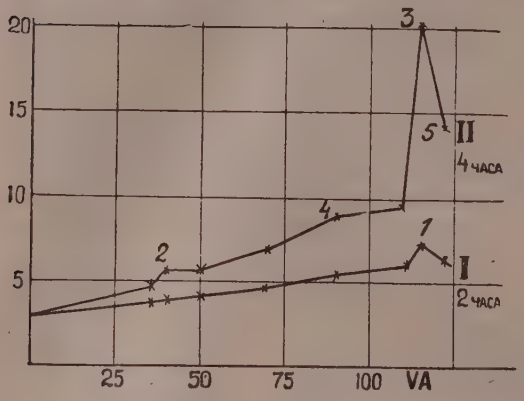
И внутренняя и наружная стенки прибора во время опыта охлаждались непрерывным током воды. Чтобы избежать утечки тока через воду в землю, вода, прежде чем попасть в прибор, проходила через несколько

длинных стеклянных трубок, соединенных последовательно. При этих условиях утечка тока была менее 1 мм.

Питание током осуществлялось от специальной установки с ламповыми генераторами, позволявшей иметь ток частотою 350, 500, 750, 1000 и 2000 периодов в секунду, при рабочем напряжении на выходном трансформаторе от 4.0 до 14.0 kV. Для измерения напряжения во время опыта применялся статический киловольтметр, а для измерения тока специально сконструированный миллиамперметр с купроксовым выпрямителем. Частота менялась переключением емкости и самоиндукции в контуре генератора. Следует указать, что точное измерение силы тока на такой установке представляется делом весьма сложным, так как сам прибор для газового разряда вместе с емкостью и самоиндукцией проводов, приборов и трансформатора представляет собой генератор колебаний высокой частоты порядка сотен тысяч пер/сек., которые налагаются на

№ опыта Experiment No	Время в часах Duration in hours	Частота в периодах в секунду Frequency in cycl s per second	Напряжение Voltage kV	Ток Current mA	Мощность Power VA	Вязкость Viscosity		$\frac{20°}{50°}$
						20°	50°	
1	2	350	12.2	10	122	6.36	3.03	2.10
2	4	350	12.2	10	122	14.0	5.30	2.64
3	6	350	12.2	10	122	64.40	17.20	3.34
4	2	500	7.25	5.5	40	4.02	2.08	1.93
5	4	500	7.25	5.5	40	5.68	2.80	2.03
6	2	500	11.4	10	114	7.24	3.88	2.14
7	4	500	11.4	10	114	20.20	7.20	2.81
8	6	500	11.4	10	114	66.0	18.0	3.67
9	10	500	11.4	10	114	178.7	22.0	8.12
10	2	750	9.0	10	90	5.64	2.82	2.00
11	4	750	9.0	10	90	10.12	4.13	2.45
12	6	750	9.0	10	90	20.12	7.04	2.86
13	2	750	7.0	6	42	4.38	2.26	1.93
14	2	1000	5.0	7	35	3.82	2.09	1.85
15	4	1000	5.0	7	35	4.60	2.44	1.87
16	2	1000	7.0	10	70	4.60	2.46	1.87
17	4	1000	7.0	10	70	6.88	3.20	2.15
18	6	1000	7.0	10	70	10.64	4.26	2.5
19	8.5	1000	7.0	10	70	35.60	10.74	3.31
20	2	1000	7.4	15	110	5.60	2.60	2.15
21	4	1000	7.4	15	110	9.10	4.02	2.26
22	6	1000	7.4	15	110	17.85	6.32	2.82
23	2	2000	5.0	10	50	4.12	2.18	1.89
24	4	2000	5.0	10	50	5.70	2.80	2.04
25	6	2000	5.0	10	50	9.81	4.00	2.45

ток основной частоты и искажают показания прибора. Не останавливаясь подробно на технике измерения, укажу только, что в условиях опыта применявшийся миллиамперметр вследствие своей относительно большой емкости, повидимому, не регистрировал паразитных токов высокой частоты, являясь для них своеобразным фильтром. По этим причинам результаты измерения силы тока не могут претендовать на абсолютную точность и имеют лишь сравнительное значение.

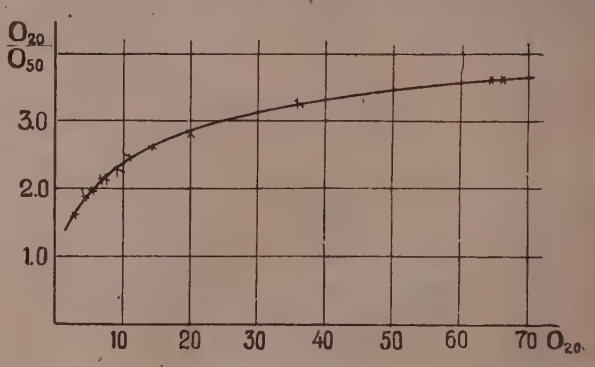


Фиг. 2. — Fig. 2.

Для исследования был взят Грозненский крэкинг-керосин с установки Винклер-Коха, с начальной вязкостью по Оствальду при 20°—2.88 и при 50°—1.68.

После заполнения прибора, как сказано выше, и установления постоянного тока водорода, при давлении 100 мм Hg, включался ток с определенным для каждого опыта режимом. Длительность опыта была от 2 до 10 часов. После окончания определялась вязкость полученного масла. Результаты сведены в таблице (стр. 399).

Сразу же при включении тока начиналось характерное вспенивание керосина, в результате которого пена заполняла все пространство прибора. По мере увеличения вязкости движение пузырьков пены замедлялось и в отдельных опытах прекращалось почти совсем. При напряжениях ниже 4.75 kV по показаниям киловольтметра вспенивания не было, и реакция полимеризации практически не шла.



Фиг. 3 — Fig. 3.

Из полученных данных следует, что вязкость при одном и том же электрическом режиме возрастает вместе с длительностью опыта вначале медленно, а затем быстрее. Так, например, в опыте 7-м за 4 часа вязкость при 20° возрасла с 2.88 до 20.20, в 8-м за 6 часов до 66.0 и в 9-м за 10 часов до 178.7. Особенно сильное возрастание вязкости начинается после 6-часовой продолжительности опыта.

При одной и той же частоте и длительности опыта вязкость возрастает вместе с мощностью. При относительно небольших изменениях

увеличение вязкости пропорционально мощности и может быть выражено уравнением:

$$O_{20} = O_n + aVA,$$

где O_{20} вязкость при 20°, O_n — начальная вязкость, VA — мощность в вольтамперах и a — коэффициент, зависящий от вида сырья, частоты и длительности опыта. Для частоты 1000 периодов и 2-часовой длительности он равен 0.024 (для исследованного керосина), для той же частоты и 4-часовой длительности — 0.056, для 6 часов — 0.111. Для частоты 500 и 2 часов — 0.038. При больших изменениях эта зависимость перестает быть справедливой, и вязкость начинает расти пропорционально некоторой степени мощности. К сожалению, ограниченные возможности регулирования режима установки не позволили более детально выяснить этот вопрос.

Из сравнения результатов, полученных на разных частотах, можно видеть, что наиболее оптимальной является частота в 500 периодов в секунду. При графическом изображении зависимости вязкости от мощности при одной и той же продолжительности опыта, независимо от частоты, частоте 500 соответствуют совершенно явные максимумы кривой. Таковы будут: точка 1 на кривой I и точка 2 и 3 на кривой II (фиг. 2). Частоты 350 и 750 также дают лучшие результаты, но в меньшей степени, чем 500.

Температурный коэффициент вязкости возрастает вместе с вязкостью, и при графическом изображении этой зависимости все точки независимо от режима хорошо ложатся на одну кривую (фиг. 3).

Отсюда можно заключить, что для существенного качественного изменения процесса необходимо намного больше изменять электрический режим, чем это имело место.

Лаборатория химии топлива
Института органической химии
Академии Наук СССР. Ленинград.

Поступило
2 VIII 1934.

CHEMISTRY

ON THE POLYMERIZATION OF LIQUID HYDROCARBONS UNDER THE ACTION OF ELECTRIC DISCHARGES

By G. TARASOV

(*Communicated by A. Favorskij, Member of the Academy, 22. VIII. 1934*)

The literature on the polymerization of liquid hydrocarbons under the action of electric discharges is very meagre. So, in particular, there is no detailed information on such an important side of the process as the influence of the electric régime, temperature, and pressure. The only thing known is that the process is effected by an alternating current of 500—1000 cycles per second and 5000 volts, at a pressure of 60—70 mm Hg, and a temperature of 70° C. But no explanations are to be found why just these and not some other parameters were chosen. The chemistry of the process has not been studied either.

The purpose of this work is to study the influence of the above factors on several different raw materials. The chemical side of the problem was simultaneously studied by A. Petrov and T. Bogoslovskaja.

The subject of this first paper is the influence of the electric régime on the viscosity of the product, all other conditions being constant. Cracking kerosene from the Winkler-Koch plant was the initial product chosen.

The experimental part of the work was carried out in an apparatus analogous to Siemen's ozonizer, schemetically represented in Fig. 1.

The discharge took place in the circular space between the glass tubes *a* and *b*. The kerosene was introduced into the same space through the lower projection *c*. The electric current was conveyed to the outer and inner tubes through the cooling water as shown in Fig. 1. The height of the reaction column was 350 mm, the space between the walls of the tubes was ~ 4 mm, the diameter of the inner tube was 12 mm, and of the outer one, 20 mm.

After filling the apparatus with 20 cm^3 of kerosene, the upper projection *l* was connected with an oil vacuum pump and the lower one with a hydrogen cylinder. The flow of hydrogen was controlled by an accurately adjusted cock, so as to maintain a constant pressure in the apparatus of 40—43 mm Hg.

The inner and outer walls of the apparatus were cooled during the whole time of operation by a constant stream of water. In order to impede the current from escaping through the water to earth, the water before entering the apparatus was made to pass through a series of long glass tubes connected in series. The loss of current was under such conditions less than 1 mm.

The current was supplied by a special plant with valve generators, giving a current of 350, 500, 750, 1000, and 2000 cycles per second with an operating voltage at the outgoing transformer of from 4.0 to 14.0 kV. The voltage during the run of the experiment was measured by a static kilovoltmeter, and a specially constructed milliammeter with a cuprox rectifier was used for measuring the current. The frequency was varied by changing the connexions of capacity and self-induction in the circuit of the generator. It must however be added that exact measurements of the power of the current are most complicated in such an installation, for the glow discharge apparatus together with the capacity and self-induction of the conductors, instruments, and transformer themselves represent a generator with a frequency of the order of hundreds of thousands of cycles per second, which are superposed on the current of initial frequency, distorting the readings of the instruments. Without entering into technical details of measurements, I shall just indicate that under the actual conditions of the experiment the milliammeter used did not record, in view of its relatively large capacity, apparently, the parasite currents of high frequency, acting with regard to them as a peculiar kind of filter. Hence the results of the measurements of current strength cannot be considered absolutely correct and have a relative value only.

Grozni cracking kerosene from a Winkler-Koch plant of an initial viscosity of 2.88 at 20° C and of 1.68 at 50° was chosen for this investigation.

As has been described above, after the apparatus had been filled and a constant flow of hydrogen at a pressure of 100 mm Hg had been established, a current of a definite régime for each experiment was switched on. The duration of the experiments was from 2 to 10 hours. At the end,

the viscosity of the resultant oil was determined. The results are given in the Russian text of this paper (p. 339).

The characteristic frothing of the kerosene commenced immediately on switching on the current, and the froth filled the whole apparatus. With an increase in viscosity the movements of the froth bubbles became slower and slower and in several experiments ceased almost entirely. At voltages below 4.75 kV, according to the readings of the kilovoltmeter, frothing did not occur, and the reaction of polymerization practically ceased.

The data obtained show the viscosity under a constant electric régime to increase with duration of the operation at first slower and then more rapidly. So, for example, the viscosity at 20° rose during 4 hours from 2.88 to 20.20 in the 7th experiment, during 6 hours it rose to 66.0 in the 8th, and during 10 hours to 178.7 in the 9th experiment. Viscosity begins to increase with particular rapidity after a 6 hours duration of the operation.

When the frequency and the duration of the operation remain constant, viscosity increases with the power. When the changes in power are relatively small, viscosity increases proportionally to the power and may be expressed by the equation

$$O_{20} = O_n + aVA,$$

where O_{20} is the viscosity at 20°C, O_n is the initial viscosity, VA is the power of the current in volt amperes and a is a coefficient depending on the kind of raw material, frequency, and duration of the experiment. For a frequency of 1000 cycles and a duration of 2 hours it is equal to 0.024 for the kerosene examined, for the same frequency but for a duration of 4 hours it is 0.056, and for a duration of 6 hours it is 0.111. For a frequency of 500 cycles and a duration of 2 hours it is 0.038. For greater changes this relationship does not hold, and viscosity begins to increase proportionally to a certain power. Unfortunately, the limited possibility of controlling the régime of the apparatus did not allow a more detailed elucidation of this question.

On comparing the results obtained with varying frequencies, we see that the optimal frequency is 500 cycles per second. On plotting viscosity against power at constant duration of the operation and irrespective of frequency, it was found that quite obvious maxima of the curve correspond to a frequency of 500. Such are point 1 on curve I (Fig. 2) and points 2 and 3 on curve II. Frequencies of 350 and 750 also give better results, but to a less degree than a frequency of 500.

The temperature coefficient of viscosity also increases with viscosity, and on plotting this correlation irrespective of the régime all the points lie well along one curve (Fig. 3).

Hence it may be concluded that to produce an appreciable qualitative change in the process it is necessary to effect a much greater change in the electric régime.

Laboratory of the Chemistry of Fuels,
Institute of Organic Chemistry,
Academy of Sciences of the USSR.
Leningrad.

Received
2. VIII. 1934.

П. П. БУДНИКОВ и Л. Г. ГУЛИНОВА

К МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОГО КРЕМНЕЗЕМА В ПУЦЦОЛАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ

(*Представлено академиком И. В. Гребенщиковым 21 VIII 1934*)

Пуццоланические вещества, как известно, характеризуются присутствием в них кремнезема в особом состоянии, называемого „активным кремнеземом".

Этот кремнезем находится не в связанном состоянии с другими веществами, а в аморфном — в состоянии тончайшего раздробления. В таком состоянии кремнезем, в присутствии воды, обладает повышенной способностью реагировать с $Ca(OH)_2$ с образованием гидросиликата кальция, почти нерастворимого в воде: $SiO_2 + Ca(OH)_2 + nH_2O = CaO \cdot SiO_2 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$; последний образуется в виде геля, который с течением времени из коллоидного состояния переходит в кристаллическое, при этом тестообразная масса отвердевает. Портланд-цемент с добавкой пуццоланических веществ, как известно, приобретает значительную устойчивость к действию морской и минерализованных вод. Решающую роль в этом отношении играет количество активного кремнезема в пуццоланических веществах.

Среди существующих методов количественного определения активного кремнезема приобрел практическое значение содовый метод ([1, 2]).

Согласно этому методу 1 г тонкоизмельченного (сито 4900 отв./см^2 без остатка) испытуемого вещества обрабатывают на водяной бане безводной содой в никелевой чашке 50 см^3 в течение получаса. Эту операцию повторяют над нерастворившимся остатком 5 раз. Количественное определение кремневой кислоты производится обычным методом из всех пяти выщелачиваний.

Описанный метод не является совершенным, так как растворимость SiO_2 зависит от степени реагента, а кроме того кремнезем в виде силиката частично также способен растворяться при обычном методе определения активного кремнезема. Полученные результаты часто бывают противоречивы ([3]).

Для определения активности кремнезема в пуццоланических веществах мы воспользовались двумя методами: 1) калориметрическим и 2) электропроводности.

Для наших исследований мы взяли следующие вещества: 1) коллоидную кремневую кислоту (из $Na_2SiO_3 + HCl$ и отделенную в диализаторе); 3 образца трепелов: 2) харьковский, 3) каменец-подольский (Украина) и 4) кутейниковский (Украина); 5) SiO_2 от химического анализа силикатов; 6) отход от производства $AlCl_3$ из каолина; 7) трасс крымский (карадагский) и 8) часов-ярский песок (Украина) нормальный и размолотый (сито в 10000 отв./см^2 без остатка).

Все эти вещества обладают пуццоланическими свойствами (сообщают бетону значительную устойчивость к действию минерализованных вод).

Химические анализы взятых нами материалов приведены в табл. 1.

Активный кремнезем содовым методом. Результаты определений приведены в табл. 2.

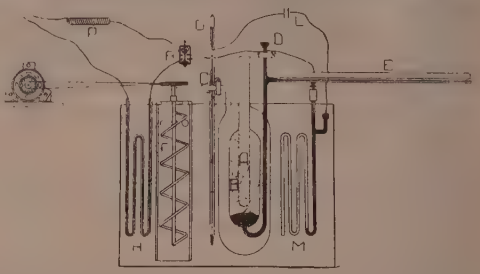
Таблица 1 — Table 1

№№ образц. Nos of samples	Наименование материала Name of material	Потери прокалив. Ignition loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O
2	Трепел харьковский . Diatomite earth (Kharkov)	5.60	72.52	9.18	7.18	1.46	1.65	2.52	—	—
3	Трепел каменец-подольский . . . . . Diatomite earth (Kamenetz-Podolsk)	6.42	76 18	9.05	3.19	2.28	1.30	1.78	—	—
4	Трепел кутейниковский Diatomite earth (Kuteinikovo)	2.70	87.21	4.97	2.63	0.80	0.69	1.21	—	—
6	Отход от производства $AlCl_3$ . . . . . Residue from production of $AlCl_3$	—	88.93	10.58	0.11	0.31	След Traces	—	—	—
7	Трасс крымский (карадагский) . . . . . Trass (Karadagh, Crimea)	8.86	73.97	9.36	0.91	2.53	0.31	0.03	2.56	1.4
8	Песок часов-ярский . Sand (Chasov-Yar)	0.12	98.50	0.59	0.54	0.13	0.07	—	—	—

Таблица 2 — Table 2

	Наименование материала Name of material	Количество активной SiO_2 Quantity of active SiO_2
1	Коллоидная кремневая кислота . . . . . Colloidal silica	72.57
2	Трепел харьковский . . . . . Diatomite earth (Kharkov)	17.1
3	Трепел каменец-подольский . . . . . Diatomite earth (Kamenetz-Podolsk)	24.59
4	Трепел кутейниковский . . . . . Diatomite earth (Kuteinikovo)	18.2
5	SiO_2 от химического анализа . . . . . SiO_2 from chemical analysis	69.50
6	Отход от производства $AlCl_3$ . . . . . Residue from production of $AlCl_3$	12.50
7	Трасс крымский . . . . . Trass (Crimea)	4.74
8	Песок часов-ярский . . . . . Sand (Chasov-Yar)	0.56

Активный кремнезем калориметрическим методом. Калориметрический метод определения активного кремнезема основан на количестве той теплоты, которая выделяется в процессе поглощения извести пуццоланическим веществом. В этом случае мы воспользовались дифенилметановым калориметром. Устройство этого калориметра видно на фиг. 1 ([4]).



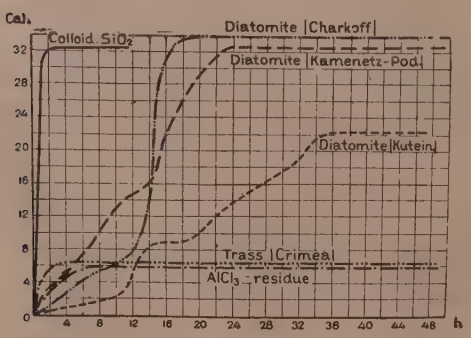
Фиг. 1. Дифенилметановый калориметр. **A** — калориметр; **B** — предохранительная оболочка; **C** — трубка для выкачивания воздуха; **D** — воронка для наполнения ртутью; **E** — капилляр; **F** — мешалка; **H** — нагреватель; **L** — аккумулятор; **M** — терморегулятор; **O** — термометр; **P** — реостат; **R** — реле.

Fig. 1. Diphenyl-methane calorimeter. **A** — calorimeter; **B** — protective tube; **C** — tube for air evacuation; **D** — funnel for filling with mercury; **E** — capillary; **F** — mixer; **H** — heater; **L** — storage battery; **M** — thermoregulator; **O** — thermometer; **P** — rheostat; **R** — relay.

1 г тонко измельченного вещества (сито 10 000 отв./см^2 без остатка) выдерживался в калориметре при температуре 22.8°.* 3 см^3 известкового молока с содержанием CaO 0.25 г в 1 см^3 выдерживалось в термостате при указанной температуре 2—3 часа, а затем быстро вливалось в пробирку калориметра и размешивалось стеклянной палочкой (все время находящейся в калориметре) с испытуемым веществом.

Наблюдения за ходом процесса производились по движению ртути в капилляре до тех пор, когда тепло совсем или почти совсем не выделялось. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Для наглядности строим кривые теплоты, выделяемой при взаимодействии $Ca(OH)_2$ с различными пуццоланическими веществами (фиг. 2).



Фиг. 2. — Fig. 2.

Активный кремнезем методом электропроводности. Для определения бралась навеска 5 г тонкоизмельченного вещества (сито 10 000 отв./см^2 без остатка), которое вносилось в закрытый сосуд емкостью 150 см^3, где помещалось 100 см^3 прозрачного насыщенного раствора $Ca(OH)_2$; вещество быстро размешивалось, и производилось определение электропроводности через определенные промежутки времени. Электропроводность $Ca(OH)_2$ предварительно была определена и равнялась: $\lambda Ca(OH)_2 = 870 \cdot 10^{-5}$.

Кривые электропроводности см. на фиг. 3.

Из полученных данных исследования видно, что трепела (харьковский и каменец-подольский) содержат наибольшее количество кремнезема

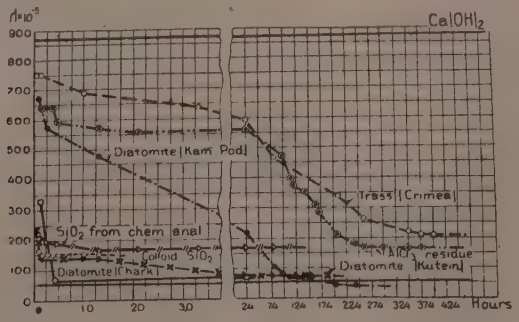
* Так как температура плавления дифенилметана в виду его некоторой загрязненности была 22.9° С, то температура в термостате все время поддерживалась в 22.8° С.

Таблица 3 — Table 3

Общее количество тепла, выделяемого при взаимодействии $Ca(OH)_2$ с испытуемыми материалами

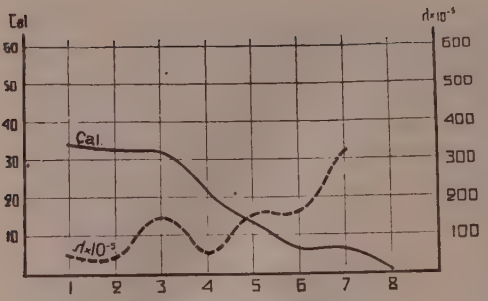
The Total Quantity of Heat Emitted in the Process of Reaction of $Ca(OH)_2$ with the Materials Tested

Наименование материала Name of material	Общее количество тепла Total quantity of heat emitted
Коллоидная SiO_2 Colloidal SiO_2	32.15
Трепел харьковский Diatomite earth (Kharkov)	34.00
Трепел каменец-подольский Diatomite earth (Kamenetz-Podolsk)	32.30
Трепел кутейниковский Diatomite earth (Kuteinikovo)	22.10
SiO_2 от химического анализа SiO_2 from chemical analysis	13.25
Отход от производства $AlCl_3$ Residue from production of $AlCl_3$	6.33
Трасс крымский Trass (Crimea)	6.12
Песок часов-ярский, проходит через сито 10 000 отв./см² Sand (Chasov-Yar) passing through a sieve of 10 000 mesh/cm²	0.5
Песок часов-ярский, нормальный Sand (Chasov-Yar), normal	0.0



Фиг. 3. — Fig. 3.

в активном состоянии. Следующим за харьковским и каменец-подольским трепелами идет кутейниковский трепел, отход от производства $AlCl_3$ и, наконец, карадагский (крымский) трасс. При определении электропроводности можно наблюдать в ряде пуццоланических веществ значительный индукционный период (см. фиг. 2), наиболее продолжительный у отхода от производства $AlCl_3$ из каолина и у карадагского трасса, которые содержат в себе меньшее количество активного кремнезема. Совер-



Фиг. 4.— Fig. 4.

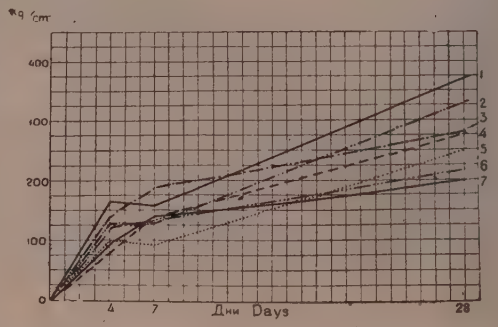
шенно отсутствует индукционный период у харьковского трепела, и наблюдается плавное снижение электропроводности при добавке крымского трасса.

Резкое снижение электропроводности обнаруживается при введении коллоидной кремневой кислоты. Если электропроводность принять установившейся через 260 часов и полученные результаты сопоставить с теплотой реакции (длительность 48 часов), то будем иметь следующие кривые электропроводности и количества выделяемого тепла (фиг. 4): минимальная электропроводность соответствует максимальному количеству выделенного тепла.

Некоторое отклонение в этом отношении представляет коллоидная SiO_2, что можно объяснить наличием в ней ничтожного количества неотмытого NaCl при диализе.

Временное сопротивление сжатию портланд-цемента при добавлении к нему вышеуказанных пуццоланических веществ, при водном хранении, через 28 дней не позволяет сделать определенных выводов.

Для иллюстрации приводим данные испытаний (фиг. 5).



Фиг. 5. Временное сопротивление сжатию. **1** — харьковский трепел; **2** — часов-ярский песок, сито 10 000; **3** — карадагский трасс; **4** — кутейниковский трепел; **5** — каменец-подольский трепел; **6** — отходы от производства $AlCl_3$; **7** — часов-ярский песок.

Fig. 5. Crushing test. **1** — diatomite (Kharkov); **2** — Chasov-Yar sand, sieve 10 000; **3** — trass (Crimea); **4** — diatomite (Kuteinikovo); **5** — diatomite (Kamenetz-Podolsk); **6** — $AlCl_3$-residue; **7** — Chasov-Yar sand.

Выводы

На основании приведенных нами исследований можно сделать вывод, что степень активности кремнезема в пуццоланических веществах можно определять калориметрическим методом в дифенилметановом калориметре и по электропроводности растворов с добавкой пуццоланических веществ.

Лаборатория технологии силикатов
Харьковского химико-технологического
института.

Поступило
21 VIII 1934.

ON THE DETERMINATION OF ACTIVE SILICA IN POZZUOLANIC SUBSTANCES

By P. BUDNIKOV (BUDNIKOFF) and L. GULINOVA

(*Communicated by I. Grebenščikov, Member of the Academy, 21. VIII. 1934*)

It is known that pozzuolanic substances are characterized by the presence in them of silica in a special condition, named 'active silica'.

This silica is not bound with other substances, but is in an amorphous condition of utmost fineness. In this condition silica, in the presence of water, possesses an aptitude to react with $Ca(OH)_2$, forming a calcium hydrosilicate nearly insoluble in water: $SiO_2 + Ca(OH)_2 + nH_2O = CaO \cdot SiO_2 \cdot 2\,^1/_2\, H_2O$; the latter is formed in the form of a gel, which with time goes over from a colloidal to a crystalline condition with the simultaneous hardening up of the pasty mass. It is known that Portland cement with an addition of pozzuolanic substances gets considerably stable with regard to the influence of sea and mineralized water. In this respect a decisive factor is the amount of active silica in pozzuolanic substances.

Among the existing methods of quantitative determination of active silica the soda method has obtained practical importance ([1,2]).

According to this method, 1 g of the tested substance, finely ground (sieve 4 900 mesh/cm^2, without residue), is worked up together with anhydrous soda on a water bath during half an hour in a 50 cm^3 nickel cup. This operation is repeated 5 times with the undissolved residue. The quantitative determination of silica is made by the ordinary method from each of the five lixiviations.

The method described is not perfect, because the solubility of SiO_2 depends on the degree of fineness of the substance and the time of action of the reagent; the silica in the form of a silicate is also capable to dissolve, if the ordinary method of determining active silica is used. The results obtained are often contradictory([3]).

Two methods were used by us to determine the activity of silica in pozzuolanic substances: 1) calorimetric method, 2) method of eletrical conductivity.

We took the following materials for our investigations: 1) colloidal silicic acid (obtained from $Na_2SiO_3 + HCl$ and separated in a dialyser), 3 types of diatomi e earth: 2 from Kharkov, 3) from Kamenetz-Podolsk (Ukraine), 4) from Kuteinikovo (Ukraine), 5) SiO_2 obtained from chemical analysis of silicates, 6) residue from the production of $AlCl_3$ from kaolin, 7) Crimea (Karadagh) trass, 8) Chasov-Yar (Ukraine) sand, normal and ground (sieve 10 000 mesh/cm^2 without residue). All these materials possess pozzuolanic properties (they communicate to concrete considerable stability against mineralized water).

The chemical compositions of these materials are shown in Table 1 (p. 405).

Active silica determined by the soda method. The results are shown in Table 2 (p. 405).

Active silica determined by the calorimetric method. The calorimetric method of determination of active silica is based on the quantity of heat emitted in the process of absorption of lime by the pozzuolanic substance. In this case we used a diphenyl-methane calorimeter, whose arrangement is shown in Fig. 1 (p. 406)([4]).

1 g of finely ground substance (sieve 10000 mesh/cm^2 without residue) was kept in the calorimeter at a temperature of 22.8°. * 3cm^3 of lime milk with a CaO content of 0.25 g in 1 cm^3 was kept in a thermostat at the temperature shown above during 2 to 3 hours, and after this it was quickly poured out into the test-tube of the calorimeter and mixed with the substance tested with a glass rod (remaining the whole time in the calorimeter). The process was watched by the movement of mercury in the capillary until the emission of heat ceased or nearly ceased.

The results of the t sts are shown in Table 3 (p. 407).

The curves of the heat emitted in the process of reaction of $Ca(OH_2)$ with the different pozzuolanic substances are shown graphically in Fig. 2.

Active silica determined by the method of electrical conductivity. 5 g of finely ground material (sieve 10000 mesh/cm^2 without residue) was put into a closed container with a volume of 150 cm^3, which contained 100 cm^3 of a transparent saturated solution of $Ca(OH)_2$; the material was quickly mixed up and the electric conductivity was determined at definite intervals of time. The electric conductivity of $Ca(OH)_2$ was preliminarily determined as $\lambda\ Ca(OH)_2 = 870 \cdot 10^{-5}$.

The curves of electrical conductivity are shown in Fig. 3.

It is evident from the investigation data that diatomite earth (Kharkov and Kamenetz-Podolsk) contains the greatest amount of silica in the active state. Then follow: Kuteinikovo diatomite, the residue from the production of $AlCl_3$, and finally the Crimean trass. In the process of determining electric conductivity, a considerable induction period can de observed in a number of pozzuolanic substances (Fig. 2). It is the longest in the case of the residue from $AlCl_3$ production from kaolin and Crimean trass, which have a smaller active silica content. It is quite absent in the case of Kharkov diatomite earth, and a gradual lowering of electrical conductivity may be observed on adding Crimean trass.

An abrupt lowering of electrical conductivity may be observed if colloidal silicic acid is introduced. If it be assumed that the electrical conductivity attains a definitely settled value after 260 hours and if the results obtained be compared with the heat of the reaction (48 hours long), the following curves of electrical conductivity and of the heat emitted will be obtained (Fig. 4): the lowest electrical conductivity corresponds to the highest quantity of heat emitted. A small deviation is shown by colloidal SiO_2, the which may be explained by the presence in it of an insignificant quantity of NaCl that did not wash out during the dialysis. The crushing test of Portland cement to which the above-named pozzuolanic substances have been added does not warrant, after 28 days keeping under water, any definite conclusions. As an illustration, data of the test are shown (Fig. 5).

Conclusions

On the basis of these investigations, it may be concluded that the degree of activity of silica in pozzuolanic substances may be determined by the calorimetric method in a diphenyl-methane calorimeter and by the method of determining the electrical conductivity of solutions to which pozzuolanic substances have been added.

Institute of Chemical Engineering.
Kharkov.

Received
21.VIII. 1934.

* The melting point of diphenyl-methane, owing to the presence of some admixtures, being 22.9° C, the temperature in the thermostat was maintained at 22.8° C.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] В. А. Кинд и О. Д. Окороков. Инструкция по определению активности гидравлических добавок (кислых) методом последовательного выщелачивания 5% раствором соды. Москва, 1931. W. Kind and O. Okorokov. Instruction on Determination of the Activity of Hydraulic (Acid) Additions by the Method of Successive Lixiviations with a 5% Solution of Soda. Moscow, 1931 (Russian). [2] Feret. Revue des matériaux de constr., 1933, No 281, 41. [3] А. А. Байков. Сборник по пуццолановым цементам, вып. 17, Москва, 1927. A. Baikov. Collection of Papers on Pozzuolanic Cements, vol. 71, Moscow 1927 (Russian). [4] P. Budnikoff u. L. Gulinowa. Kolloid-ZS., Bd. 67, 1934, S. 88—98.

ГЕОЛОГИЯ

М. И. БРИК

О НАХОДКЕ НИЖНЕТРИАСОВОЙ ФЛОРЫ В СРЕДНЕЙ АЗИИ

(*Представлено академиком В. А. Обручевым 25 VIII 1934*)

До настоящего времени наиболее древней из мезозойских флор Средней Азии являлась „флора Камыш-баши“, собранная в отложениях, развитых в г. Губзан, между реками Исфара и Аще-су, на южном склоне Ферганской долины (1). Возраст этой флоры определяется А. Н. Криштофовичем как верхнетриасовый или рэтский (4). К тому же возрасту им относится флора цикадофит, собранная на Памире и изученная В. Д. Принада (4). Указание на наличие в слоях Байсунского района рэтской флоры, на основании находки Клебельсбергом *Taeniopteris tenuinervis Brauns* (4), последующими сборами не подтверждается. Наконец, предположительно к рэту же отнесены автором продуктивные слои Суфинского и Чашма-и-сангского каменноугольных месторождений, расположенных на южном склоне Гиссарского хребта (5).

В 1933 г. впервые для Средней Азии найдена более древняя флора возраст которой определяется как нижнетриасовый.

Толща осадочных пород, содержащая слои с растительными остатками, развита на Мадыгенской площади Шурабского каменноугольного месторождения, расположенного в северных предгорьях Туркестанского хребта (южный склон Ферганской долины), приблизительно в 80 км на ЮВ от г. Ходжента. Ее небольшие выходы по данным Е. Л. Кочнева (2) приурочены к южному крылу синклинали, где они несогласно налегают на известняки девона и так же несогласно покрываются юрскими отложениями. В основании этой свиты залегают глины, содержащие в нижних горизонтах небольшой мощности пласт матового угля и углистой глины; выше залегают конгломераты, заключающие посередине глинистый прослой с обугленными растительными остатками, покрываемые, в свою очередь, глинистыми и песчано-глинистыми сланцами с отпечатками насекомых, растений и чешуй рыб; их покрывают глины красноватого цвета, переслаивающиеся с песчаниками и заканчивающиеся конгломератом. Общая мощность всей свиты около 125 м.

Растительные отпечатки собраны в пластах глинистых сланцев, залегающих в 47—48 м выше основания этой толщи. Среди них определены следующие растения:

Pleuromeia oculina (Blankenhorn) Potonié
Gigantopteris ferganensis sp. n.
Odontopteris (?) sp.
Taeniopteris spathulata McClell.
Ptilophyllum sp. aff. *P. brevilatiphyllum* Feistm.

В то время как *Taeniopteris spathulata* и *Ptilophyllum* sp. придают описываемой флоре более молодой рэто-лейасовый облик, — *Gigantopteris ferganensis* и *Odontopteris* (?) sp. вносят в нее более древние пермо-триасовые элементы; наконец, наличие *Pleuromeia oculina*, растения, найденного только в нижнетриасовой флоре Германии, позволяет согласовать эти противоречивые данные, давая возможность установить нижнетриасовый возраст для флоры Мадыгена.

Нижнетриасовая южноферганская флора, являясь другой фацией, отличается от синхроничных ей флор Западной Европы отсутствием резко выраженных ксерофитных признаков, характерных для последних. Повидимому, она произрастала в условиях достаточно теплого и влажного климата, на что также указывает происходившее в то время углеобразование.

Несмотря на бедность состава этой флоры можно наметить связь ее с нижнепермской флорой Северного Китая; повидимому, благодаря ее расселению в западном направлении в течение верхнепермского времени, могли появиться в пределах Ангарского материка элементы, сходные с северокитайскими формами, как, например, *Odontopteris* (?) sp. и новый вид *Gigantopteris ferganensis*. Наличие *Taeniopteris spathulata*, сходного с верхнетриасовой формой Тонкина, возможно явилось также в результате расселения одинаковых элементов из одной области в различных направлениях.

Наиболее интересным представляется нахождение в составе южноферганской флоры *Pleuromeia oculina*, которая является всего второй находкой этого вида. Вместе с тем она является всего второй находкой рода *Pleuromeia* в пределах СССР. Первый представитель этого рода *P. Sternbergii* был найден в 1922 г. в триасовых отложениях Южноуссурийского края (3).

Таким образом, осадочная толща, подстилающая на Мадыгенской площади юрские отложения, является первой для Средней Азии находкой несомненных нижнетриасовых континентальных отложений. В связи с этим значительный интерес может представить детальное изучение континентальных толщ, развитых на территории Средней Азии и относимых к верхнему палеозою, так как не исключена возможность нахождения в их составе и ранних мезозойских нижнетриасовых образований.

Геологический институт
Академии Наук СССР.
Ленинград.

Поступило
25 VIII 1934.

GEOLOGY

A FIND OF LOWER-TRIASSIC FLORA IN CENTRAL ASIA

By M. BRIK

(*Communicated by V. Obručev, Member of the Academy, 25. VIII. 1934*)

The earliest known Mesozoic flora of Central Asia was up till now the 'Kamish-Bashi flora' collected in the deposits developed in Gubsan between the rivers Isfara and Ashe-su, on the southern slope of the Ferghana valley (1). A. Krištofovič assigns this flora to the Upper-Triassic or Rhaetic period (2). He considers the Cycadophyte flora, collected in Pamir and studied by V. Prinada (4), as also belonging to the same

period. The assumption of the presence of Rhaetic flora in the strata of the Baisunsk region on the basis of Klebelsberg's find of *Taeniopteris tenuinervis* Brauns (4), was not confirmed by subsequent collections. Lastly, the author assumed as possibly Rhaetic the productive strata of the Sufinsk and Chashma-i-sangs coal mines, situated on the southern slope of the Gissarsk range (5).

In 1933, there was discovered in Central Asia for the first time a still earlier flora, whose age has been determined as the Lower Triassic.

A series of sedimentary rocks containing layers with plant fossils is developed in the Madigensk area of the Shurabsk coal deposit, situated in the northern foothills of the Turkestan mountain range (southern slope of the Ferghana valley) approximately 80 km to the south west of the town of Hodjent. According to E. Kočnev's data, small outcrops of this series are to be found along the southern limb of the syncline, where they overlie unconformably Devonian limestones and are in their turn as unconformably covered by Jurassic deposits. The base of this series consists of clays containing in their lower horizons a thin seam of dull coal and carboniferous clays; on these are superimposed conglomerates in the middle of which there is a clay layer with embedded carbonized plant fossils. Next in order come clay and sand-clay schists with impressions of insects, plants, and fish scales. Above them are to be found clays of a reddish colour interstratified with sandstones and terminating in conglomerates. The total thickness of the whole series is about 125 m.

The plant impressions were collected from strata of shales lying at a level of 47—48 m above the base of this series. Of these plants the following have been identified:

Pleuromeia oculina (Blankenhorn) Potonié
Gigantopteris ferganensis sp. n.
Odontopteris (?) sp.
Taeniopteris spathulata McClell.
Ptilophyllum sp. aff. *P. brevilatiphyllum* Feistm.

While the *Taeniopteris spathulata* and *Ptilophyllum* sp. give this flora a younger Rhaetic-Lias appearance, *Gigantopteris ferganensis* and *Odontopteria* (?) sp., on the other hand, represent older Permo-Triassic elements. Lastly, the presence of *Pleuromeia oculina*, a plant only found in the Lower-Triassic flora of Germany, makes it possible to agree these contradictory data by assigning a Lower-Triassic age to the flora of Madygen.

The South-Ferghana Lower-Triassic flora, being another facies, differs from synchronous florae of Western Europe by the absence of any well defined xerophytic traits characteristic of the latter. Apparently it flourished in a sufficiently warm and moist climate, which is further confirmed by the carbonization that was then taking place.

Notwithstanding the poverty of that flora, its affinity to the Lower Permian flora of North China may be presumed; evidently the spread of the latter in a westerly direction during the Upper Permian period may have given rise to the appearance, within the boundaries of the Angara continent, of elements similar to North-China forms, as, e. g., *Odontopteris* (?) sp. and a new species of *Gigantopteris ferganensis*. The presence of *Taeniopteris spathulata* similar to the Upper-Triassic form of Tongkin, may perhaps have also appeared as a result of the same elements spreading from one region in different directions.

The occurrence of *Pleuromeia oculina* in the South Ferghana flora is the most interesting feature of this find, for it is only the second time that this form has been found. At the same time, this is only the second find of the *Pleuromeia* genus within the limits of the USSR. The first representative of this genus was *P. Sternbergii* found in 1922 in the Triassic deposits of the South-Ussurisk region (3).

Thus, the sedimentary series underlying the Jurassic deposits in the Madigen area is the first example of a find in Central Asia of unquestionable Lower Triassic continental deposits. It may therefore be of considerable interest to make a detailed study of the continental series, developed on the territory of Central Asia and ascribed to the Upper Palaeozoic, for it is possible that Early Mesozoic formations of the Lower Triassic period may be discovered in their composition.

Geological Institute,
Academy of Sciences of the USSR.
Leningrad.

Received
25. VIII. 1924.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] В. Н. Вебер. Труды ВГРО НКТП СССР, 1934, вып. 194, стр. 137, 208—209. V. N. Weber. Journal of the All-Union Geol. Prosp. Assoc. of the People's Commissariat of Heavy Industry, 1934, No 194, pp. 137, 208—209. [2] Е. А. Кочнев. Отчет о геологических работах за 1933 г. (рукопись). E. A. Kočnev. Report of Geological Survey Work in 1933 (manuscript). [3] А. Н. Криштофович. Изв. РАН, 1923. A. N. Krištofovič. Bulletin of Russ. Acad. Sci., 1923. [4] А. Н. Криштофович. Труды ВГРО НКТП СССР, 1933, вып. 326, стр. 53. A. N. Krištofovič. Journal of the All-Union Geol. Prosp Assoc. of the People's Commissariat of Heavy Industry, 1933, No 326, p. 53. [5] С. И. Левицкий. Геология СССР (рукопись). S. Levickij. Geology of the USSR (manuscript).

ЗООЛОГИЯ

Н. Н. ФИЛИПЬЕВ

ЛЕПИДОПТЕРОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ. XVI *

ВОПРОС ИЗ ОБЛАСТИ НОМЕНКЛАТУРЫ

(*Представлено академиком С. А. Зерновым 23 VIII 1934*)

В „*Lepidoptera* of the British Isl." Баррета, X, p. 266, 1905, имеется заметка Р. Сауса: „тип *Sciaphila sinuana* Stph., хранящийся в Британском музее, представляет собою, вероятно, аберративную *S. chrysantheana* Dup." Доктор Х. Стрингер из Британского музея подтвердил предположение Сауса.

Таким образом, то насекомое, которое обычно называли *Cnephasia sinuana* Stph., не может более носить этого имени; однако это не вызывает никаких номенклатурных изменений. Вопрос с видом, который обычно называют „*chrysantheana* Dup.", значительно более сложен. Мой корреспондент, И. Жонни, просмотрел по моей просьбе тип Дюпоншеля и сообщил мне, что он считает правильным толкование этого вида, сделанное Мейриком и Пирсом. Название *sinuana* Stph. более древнее. Должно ли оно заменить собою имя *chrysantheana* Dup? Постараемся разрешить вопрос или вернее только его поставить.

* XV см. Lambillionea, XXXVI, pp. 177—180, 1934, Bruxelles.

Первое описание *Cneph. sinuana* Stph. появляется в его „Illustr. Brit. Ent.“, *Haustellata*, IV, p. 128, Sp. 4, 1834, т. е. значительно раньше *chrysantheana* Dup. Она включена им в род *Cnephasia*. Он и тут цитирует Wien. Verz. и, кроме того, свой Catalogue, p. 181.

Как будто бы имя „*sinuana*“ имеет все права на существование: описание удовлетворительно, родовое положение правильно, тип до сих пор существует; как будто все. Стефенс не дал новаго названия, он только определил насекомое, и это определение оказалось неправильным, но что из этого? Описание совсем не так плохо, гомонимия отсутствует, как первичная (одно название, употребленное несколько раз в одном роде), так и вторичная (два насекомых носят одинаковое название, хотя и описаны, как принадлежащие к разным родам, но по современным систематическим взглядам принадлежат к одному роду). Название действительно и должно заменить собою *chrysantheana* Dup. Однако возможно существование и противоположнаго мнения: Стефенс не дал своей *Cnephasia* новаго имени, он сделал лишь неверную цитату: это ошибка определения, а не новое имя. Жонни пишет в Bull. Soc. Ent. France, p. 140, 1915: „следует прежде всего выяснить, намеревался ли данный автор опубликовать описание данного вида“. В нашем случае Стефенс вовсе не думал, что он имеет перед собою новый вид, он не имел намерения создать новое название, он дал лишь определение, которое оказалось, к сожалению, неправильным, и это все; таким образом, *sinuana* Stph. не существует вовсе, есть только *sinuana* Schiff. (ex errore), и столь привычное имя *chrysantheana* Dup. является единственно приемлемым для рассматриваемого вида. Вот моя постановка вопроса, окончательного его разрешения я здесь не даю, должен, однако, сознаться, что если бы дело касалось других видов, то я присоединился бы к первому мнению, и лишь желание спасти имя Дюпоншеля заставляет меня привести и противоположное мнение.

Зоологический институт
Академии Наук СССР.
Ленинград.

Поступило
23 VIII 1934.

ZOOLOGIE

NOTICES LÉPIDOPTÉROLOGIQUES. XVI*

UN CAS DE NOMENCLATURE

Par N. FILIPJEV

(*Présenté par S. Zernov, de l'Academie, le 23. VIII. 1934*)

Dans les „Lepidoptera of the British Isl.“, X, p. 266, 1905 de Barrett figure une remarque de R. South: „... le type de *Sciaphila sinuana* Stph., conservé dans la Collection Nationale (British Museum of Natural History) est probablement une aberration de *S. chrysantheana* Dup.“ M. le d-r H. Stringer du British Museum a eu la bonté de revoir une fois ce type et a entièrement confirmé la supposition de South.

Ainsi donc l'insecte connu sous le nom de *Cnephasia sinuana* Stph. ne peut plus porter ce nom; aucune difficulté de nomenclature ne résulte cependant de ce fait, car encore en 1922 Mr. Pierce dans les „Genitalia of British *Tortricidae*“, p. 13, désigne l'espèce en question comme *Nephodesme incanana* Stph. (List. spec. Brit. Anim. in Coll. Br. Mus., X, *Lepidoptera*, p. 66, № 12, 101—102, 1852).

* XV cf. Lambillionea, XXXVI, pp. 177—180, 1934, Bruxelles.

La question de l'espèce que nous avons l'habitude de nommer *chrysantheana* Dup., est plus compliquée. Feu M. Joannis, qui me fut durant de longues années le plus obligeant des correspondants, peu de temps avant sa mort, a bien voulu réexaminer le type de Duponchel; il m'a envoyé deux photographies et m'a confirmé que l'interprétation de l'espèce par Meyrick et Pierce lui paraissait la bonne. Mais le nom de *sinuana* Stph. est le plus ancien. Doit-il se substituer à celui de *chrysantheana* Dup. pour désigner l'insecte si bien connu et si largement répandu? Tachons de trancher la question ou plutôt de bien la poser.

Le nom de *sinuana* figure pour la première fois dans le „Syst. Cat." de Stephens, II, p. 181, 1829. Toutefois, il s'agit dans ce catalogue d'un „nomen nudum" et l'année 1829 n'a pas de signification pour la nomenclature, mais à propos des considérations suivantes la citation peut avoir quelque intérêt. Stephens cite dans son susdit catalogue le Wien. Verz., p. 131 et Hübner, VI, *Lepidoptera*, VII, pl. 93, fig. 212. Mais la *sinuana* décrite par Schiffermüller et Denis et figurée par Hübner, n'est pas une *Cnephasia*, c'est une *Epiblema* bien connue, que la plupart des auteurs rapportent comme forme pigmentaire à la *solandriana* L., tandis que certains auteurs anglais contemporains la distinguent comme unité spécifique.

La description de *Cnephasia sinuana* Stph. apparaît dans ses „Illustr. Brit. Ent., Haustellata, IV, p. 128, Sp. 4, 1834, par conséquent bien avant la publication de *chrysantheana* Dup. Elle y est décrite comme une *Cnephasia*. Il cite encore le Wien. Verz. et de plus son Catalogue, p. 181.

Dans ces conditions le nom de *„sinuana"* a de quoi être parfaitement valable: la description est nette, la position générique bien correcte, le type existe de nos jours, c'est là l'essentiel. Que Stephens n'ait pas nommé l'insecte, qu'il n'ait fait que le déterminer et que la détermination soit incorrecte peu importe: il y a une description pas mauvaise du tout, il n'existe point d'homonymie, ni primaire (pour le même nom employé plusieurs fois dans les limites du meme genre), ni secondaire (pour deux insectes portant le même nom, quoique décrits dans des genres différents, mais appartenant à un seul et même genre d'après la classification actuelle). Le nom est donc valable et doit précéder celui de *chrysantheana*.

Un opinion contraire est, toutefois, possible: Stephens n'a jamais nommé sa *Cnephasia*, il a seulement cité à tort un nom appartenant à une autre espèce: c'est une faute de détermination, mais non pas une dénomination. Mr. Joannis écrit dans le Bull. Soc. Ent. France, p. 140, 1915: „il faut qu'il soit tout d'abord certain, que c'est bien telle espèce que tel auteur a eu l'intention de faire connaître". Stephens ne pensait pas que sa *Cnephasia* fût une espèce nouvelle, il n'avait pas l'intention de créer un nouveau nom, il n'a fait que donner une détermination, malheureusement, erronée, et c'est tout; il n'existe donc guere de *sinuana* Stph., mais seulement une *sinuana* Schiff. (ex errore) et le nom bien connu et usuel de *chrysantheana* Dup. doit être le seul à valoir pour l'espèce en question.

Voici comment je pose la question, sans prétendre la résoudre définitivement; je dois avouer cependant, que s'il s'agissait d'autres insectes, j'aurai opté pour la première opinion, mais que le désir de conserver le nom de Duponchel m'engage à formuler également le point de vue opposé.

Institut zoologique de l'Académie
des Sciences de l'URSS.
Leningrad.

Manuscrit reçu
le 23. VIII. 1934.